PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 2. 15. Januar 1913. 14. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 3 am 18. Januar 1913.

INHALT:

Originalmitteilungen:

G. v. Hevesy, Die Valenz der Radioelemente. S. 49.

G. v. Hevesy u. L. v. Putnoky, Über die Diffusion des Urans. S. 63.

M. Born u. Th. v. Kármán, Über die Verteilung der Eigenschwingungen von Punktgittern. S. 65.

H. Lorenz, Näherungslösungen von Problemen der Elastizitätstheorie. S. 71.

F. Comte, Über die „chemisch-aktive Modifikation" des Stickstoffs. S. 74.

A. Wesely, Über den Widerstand zwischen Metall und Kristall an ebenen Grenzflächen. (3. Mitteilung.) S. 76.

E. Grimsehl, Vorgänge bei der Elektrolyse. S. 81.

J. Laub, Über einige Beobachtungen der Luftelektrizität und Radioaktivität auf dem Atlantischen und Großen Ozean. I. Bestimmung des Emanationsgehaltes im Ozeanwasser. S. 81.

A. Bestelmeyer, Zur Organisation des Physikalischen Anfänger-Praktikums. S. 83.

Besprechungen:

W. v. Dyck, Georg von Reichenbach. (Deutsches Museum: Lebensbeschreibung und Urkunden.) S. 85.

H. v. Mangoldt, Einführung in die höhere Mathematik. I: Anfangsgründe der Infinitesimalrechnung und der analytischen Geometrie. II: Differentialrechnung. S. 85.

F. Klein u. A. Sommerfeld, Über die Theorie des Kreisels. Heft 4. S. 86.

H. B. Heywood u. M. Fréchet, Die Fredholmsche Gleichung und ihre Anwendungen in der mathematischen Physik. S. 86.

F. Stanley, Die Linien in den Bogenspektren der Elemente. S. 87.

Jelineks Psychrometertafeln. 6. Auflage. S. 87.

Berichtigung. S. 88.

Tagesereignisse. S. 88.

Personalien. S. 88.

Angebote. S. 88.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die Valenz der Radioelemente.

Von G. v. Hevesy.

Wir kennen keinen näheren Zusammenhang zwischen den innerhalb und außerhalb des Atoms stattfindenden Vorgängen zwischen radioaktivem und chemischem Verhalten. Daß nur sehr schwere Atome radioaktiv sind, gilt ja, da die Radioaktivität des Kaliums und Rubidiums nunmehr mit Sicherheit festgestellt ist, nur mit der letzteren Beschränkung. Immerhin ist es eine wichtige Tatsache, daß nur Elemente mit höherem Atomgewicht als 200 unter Abgabe von Helium zerfallen können.

Beim Suchen nach einem Zusammenhang zwischen den zwei Erscheinungsgebieten schien die Verfolgung eines etwaigen Zusammenhangs zwischen der Natur der den Atomzerfall begleitenden Strahlung und der Valenz des entstandenen Radioelements am erfolgreichsten zu sein. Seit der Entdeckung des nach Faraday genannten Gesetzes der Elektrolyse stand die elektrische Betrachtung der Valenz stets im Vordergrund. Nun verlassen beim α-Zerfall positive, beim β-Zerfall negative Ladungen das Atom: sollte diese Ladungsabgabe sich in der Valenz des entstandenen Atoms nicht geltend machen? Um diese Frage beantworten zu können, mußte die Valenz zahlreicher Radioelemente bestimmt werden; die Kenntnis der letzteren war auch unabhängig vom oben erwähnten Problem von großem Interesse, denn über die chemischen Eigenschaften der meisten Radioelemente, insbesonders über die der Zerfallsprodukte der Emanationen, ist wenig bekannt.

Die Methoden, die zur Ermittlung der Wertigkeit chemischer Elemente dienen, können in zwei Hauptgruppen geteilt werden, die eine Methode, die stöchiometrische, bedient sich der Ergebnisse der quantitativen Analyse der Verbindungen des betreffenden Elements; die andere, die elektrochemische, schließt aus dem Verhältnisse der bei der Elektrolyse fließenden Coulombzahl und der Menge der ausgeschiedenen bzw. in Lösung gegangenen Metallmengen auf die Wertigkeit der letzteren. Die meisten Radioelemente sind in so geringen Mengen zugänglich, daß keine der oben genannten oder anderen bekannten Methoden gangbar ist; wie jedoch in der vorliegenden Abhandlung gezeigt wird, ist es möglich, aus der Geschwindigkeit, mit welcher ein Kation in großem Überschusse seines Anions in wässeriger Lösung diffundiert, auf die Anzahl der Ladungen, welche am Kation haften, d. h. auf die Wertigkeit des Kations, zu schließen. Die Ermittlung der Beweglichkeit des betreffenden gelösten Ions im elektrischen Felde und die Berechnung der Diffusionskonstante aus der zuerst genannten Größe bildet eine Kontrolle der obigen Methode. Der Besprechung unserer Methode schicken wir allgemeine Betrachtungen über die Diffusion der Elektrolyte vor.

Über die Diffusion der Elektrolyte.

Diffundiert verdünnte Salzsäure in reines Wasser, so sind es die osmotischen Kräfte,

welche die H- und Cl-Ionen von Punkten höheren zu solchen niedrigeren osmotischen Druckes fördern. Je geringer der Reibungswiderstand ist, auf welchen die wandernden Ionen treffen, desto schneller werden sich diese vorwärtsbewegen; der Reibungswiderstand, den das Wasserstoffion zu überwinden hat, ist nur etwa $^1/_5$ des dem Chlorion entgegentretenden Widerstands, wir sollten deshalb erwarten, daß die schnellen H-Ionen bei der Diffusion die langsamen Cl-Ionen bald verlassen und sich von den letzteren trennen lassen. Letzteres ist nicht der Fall, es lassen sich die polaren Ionen durch Diffusion nicht trennen, denn wie Nernst in seiner grundlegenden Theorie der Diffusion der Elektrolyte entwickelte, laden die voreilenden Wasserstoffionen die Wasserschicht positiv, die zurückbleibenden Chlorionen negativ auf, wodurch eine kompensierende Potentialdifferenz auftritt, welche die Bewegung der Cl-Ionen beschleunigt, so daß die resultierende Diffusionsgeschwindigkeit der H- und Cl-Ionen dieselbe wird. Es hängt demnach die Diffusion eines Elektrolyten sowohl von der Beweglichkeit seines Kations wie von der seines Anions ab. Im folgenden geben wir den zahlenmäßigen Zusammenhang zwischen der Diffusionskonstante und der Beweglichkeit eines n-wertigen Elektrolyten:

Die osmotischen Kräfte bewirken, daß in der Zeiteinheit an Kation[1])

$$N_K' = -U\frac{dP}{dx},$$

an Anion

$$N_A' = -V\frac{dP}{dx}$$

die Einheit des Querschnitts passieren, wo U und V die der Beweglichkeit des Kations bzw. Anions proportionale Größen sind, c die Konzentration und n die Wertigkeit ist. Da der osmotische Druck

$$P = \frac{RTc}{n},$$

so ist

$$N_K' = -\frac{1}{n}URT\frac{dc}{dx},$$

$$N_A' = -\frac{1}{n}VRT\frac{dc}{dx}.$$

Die elektrischen Kompensationskräfte bewirken, daß in der Zeiteinheit

$$N_K'' = -Uc\varepsilon\frac{d\psi}{dx} \text{ Kationen}$$

und

$$N_A'' = +Vc\varepsilon\frac{d\psi}{dx} \text{ Anionen}$$

durch die Einheit des Querschnitts gehen, wenn $\frac{d\psi}{dx}$ die Potentialdifferenz bezeichnet, welche die langsamen Ionen beschleunigt und die schnellen verzögert, ferner ε die dem Grammion eigentümliche Ladung.

Für die Gesamtzahl der während der Zeiteinheit die Querschnittseinheit passierenden Ionen ergibt sich

$$N_K = N_K' + N_K'' = -U\left[\frac{RT}{n}\frac{dc}{dx} + \varepsilon c\frac{d\psi}{dx}\right]$$

und

$$N_A = N_A' + N_A'' = -V\left[\frac{RT}{n}\frac{dc}{dx} - \varepsilon c\frac{d\psi}{dx}\right].$$

Da stets gleichviel Anionen und Kationen den Querschnitt passieren, wird

$$N_K = N_A$$

und daraus

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{U-V}{U+V}\frac{RT}{n\varepsilon c}\frac{dc}{dx},$$

$$N_K = N_A = -\frac{2UV}{n(U+V)}RT\frac{dc}{dx}.$$

Nun ist

$$U = 1{,}036u \cdot 10^{-5},$$
$$V = 1{,}036v \cdot 10^{-5},$$
$$RT = 8{,}61 \cdot 10^3 T,$$
$$D = \frac{N_K}{\frac{dc}{dx}},$$

wenn u und v die absolute Geschwindigkeit der Ionen in cm und sec ausdrückt, D die Diffusionskonstante bedeutet. Da die letzte Größe in Tagen ausgedrückt wird, muß die rechte Seite der Gleichung noch mit $8{,}64 \cdot 10^4$ multipliziert werden und man erhält den Ausdruck

$$D_{18^0} = \frac{0{,}04485}{n} \cdot \frac{uv}{u+v}. \quad (1)$$

Die Formel (1) wurde für den Spezialfall einwertiger Elektrolyte ($n=1$) von Nernst[1]) geprüft und mit dem experimentellen Befunde in guter Übereinstimmung gefunden. Eine Prüfung der allgemeinen Formel fand nicht statt, vermutlich wegen Mangel an ausführlichen experimentellen Daten, ferner wegen der unübersichtlichen Dissoziationsverhältnisse mehrwertiger Elektrolyte. Die Nernstsche Überlegung beruht auf der Annahme vollständiger Dissoziation des etwa diffundierenden Koch-

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 614, 1888.

1) Nernst, Theoretische Chemie. 4. Aufl. S. 307 und Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 616, 1888.

salzes in $Na^{\cdot}$ bzw. Cl', nun sind in der Lösung des zweiwertigen $BaCl_2$ nicht nur $Ba^{\cdot\cdot}$- und Cl'-Ionen, jedoch auch $BaCl^{\cdot}$-Ionen vorhanden, letztere sind nur einwertig und ihre Beweglichkeit ist unbekannt. Wenn auch der strenge Beweis der Richtigkeit der allgemeinen Formel an dieser Schwierigkeit scheitert, wird sie durch die Zahlen der Tabelle 1 doch sehr wahrscheinlich gemacht. Die letzteren stellen die relative Anzahl[1]) der während derselben Zeit diffundierenden Moleküle dar.

Tabelle 1.

KCl . . .	803	einwertig
NH_4Cl . . .	689	
$NaCl$ . . .	600	
$BaCl_2$ . . .	450	zweiwertig
$CaCl_2$ . . .	429	
$SrCl_2$ . . .	432	
$MgCl_2$ . .	392	

Die Ionenbeweglichkeit des *Ba*, *Ca*, *Sr* und *Mg* ist kaum verschieden von der des *K* und *Na*, so daß die wesentlich langsamere Diffusion der zuerst erwähnten zweiwertigen Halogenide nur durch ihre höhere Wertigkeit hervorgerufen sein kann.

Der Zusammenhang zwischen der Diffusionskonstante des Salzes und der Beweglichkeit des Kations. — Diffusion im überschüssigen Anion.

Die mit (1) bezeichnete Gleichung gibt einen Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten, der Wertigkeit und der Beweglichkeit beider Ionen des Salzes. Einen direkten Zusammenhang zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit eines Salzes, wie z. B. des $RaCl_2$, und der Beweglichkeit und Wertigkeit des Radiumkations bekommen wir, wenn wir das Radiumchlorid im Überschusse eines Chlorids, z. B. in Salzsäure, diffundieren lassen. Die elektrische Zugkraft reguliert die Geschwindigkeit der einzelnen Ionen proportional deren Konzentration; da die Konzentration der Chlorionen viel größer als die der Radiumionen ist, so verschwindet hier die elektrische Regulierung der Bewegung der *Ra*-Ionen durch die voreilenden *Cl*-Ionen.

Es folgt aus dieser Überlegung, daß z. B. verdünnte Salzsäure in einer konzentrierten Kaliumchloridlösung viel schneller diffundiert als in reinem Wasser, da hier die die schnelle Bewegung der *H*-Ionen verzögernde Wirkung der *Cl*-Ionen wegfällt. Diese und ähnliche Folgerungen der Theorie fanden Abegg und Bose[2]) durch ihre Versuche bestätigt. Wir geben im folgenden die Ableitung des Zusammenhangs zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit des Radiumchlorids in überschüssiger Salzsäure und der Ionbeweglichkeit und Wertigkeit des Radiumions:

Die Konzentration des diffundierenden $RaCl_2$ beträgt c, die der Salzsäure γ; die Beweglichkeit des Wasserstoffions ist proportional U', die des Radiumions U, die des Chlorions V.

Unter der Einwirkung der osmotischen Kräfte werden in der Zeiteinheit die Querschnittseinheit passieren:

$$N_K' = -\frac{1}{n} URT \frac{dc}{dx} \text{ Kationen,}$$

$$N_A' = -\frac{1}{n} VRT \frac{dc}{dx} \text{ Anionen.}$$

Die elektrischen Kompensationskräfte bewirken die Bewegung von

$$N_K'' = -Uc\varepsilon \frac{d\psi'}{dx} \text{ Kationen,}$$

$$N_A'' = +Vc\varepsilon \frac{d\psi}{dx} \text{ Anionen.}$$

Insgesamt wandern an Kationen[1]):

$$N_K = N_K' + N_K'' + N_{K'},$$

wo

$$N_{K'} = 0 - U'\varepsilon\gamma \frac{d\psi}{dx}$$

die Anzahl der diffundierenden *H*-Kationen bedeutet und insgesamt an Anionen

$$N_A = N_A' + N_A''.$$

Da

$$N_A = N_K,$$

so wird

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{RT(U-V)}{n\varepsilon[c(U+V)+\gamma(U'+V)]} \frac{dc}{dx},$$

so ist die Gesamtzahl der wandernden Kationen bezüglich Anionen:

$$N_K = -\frac{URT}{n}\frac{dc}{dx}\left(\frac{2V+(U'+V)\gamma/c}{U+V+(U'+V)\gamma/c}\right),$$

$$N_A = -\frac{VRT}{n}\frac{dc}{dx}\left(\frac{2U+(U'+V)\gamma/c}{U+V+(V'+V)\gamma/c}\right),$$

und die Diffusionskonstante im überschüssigen Anion

$$D' = \frac{N_K}{\frac{dc}{dx}} = \frac{N_A}{\frac{dc}{dx}}.$$

Da nach Gleichung (1) der übliche Diffusionskoeffizient

$$D = -\frac{2UV}{U+V} RT \frac{dc}{dx},$$

so ist

1) Long, Wied. Ann. **9**, 613, 1880.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 545, 1895.

1) Abegg und Bose, l. c.

$$\frac{D'}{D} = \frac{\frac{c}{\gamma} + \frac{U'+V}{2V}}{\frac{c}{\gamma} + \frac{U'+V}{U+V}},$$

und für $\gamma = \infty$

$$\frac{D'}{D} = \frac{U+V}{2V}. \qquad (2)$$

Im Falle der $RaCl_2$-Diffusion in überschüssiger Salzsäure ist:

$$U = 1{,}036 u \cdot 10^{-5} = 0{,}00059,$$
$$V = 1{,}036 v \cdot 10^{-5} = 0{,}00068,$$
$$U' = 1{,}036 u' \cdot 10^{-5} = 0{,}00329,$$

wo u, v und u' die Ionenbeweglichkeit des Ra, Cl bzw. H bedeuten.

$$\frac{U'+V}{2V} = 2{,}92,$$

$$\frac{U'+V}{U+V} = 3{,}12$$

und für $\gamma/c = 100$

$$D' = D_{\infty}'(1 + 0{,}002).$$

Schon bei einem 100fachen Salzsäureüberschuß wird der gefundene Diffusionskoeffizient um weniger als 2 Promille vom theoretischen Werte abweichen; bei unseren Versuchen mit $RaCl_2$ war $\gamma/c > 10^7$ und bei den mit kurzlebigen Radioelementen ausgeführten sogar $> 10^{15}$.

Aus der Gleichung (2) und (1) folgt für den Fall der Diffusion im überschüssigen Anion, also etwa für den des Radiumchlorids in Salzsäure bei 18^0

$$D = 0{,}02242 \frac{u}{n}. \qquad (3)$$

Gleichung (3) stellt einen linearen Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten des Radiumchlorids, der Ionenbeweglichkeit des Radiums und der Wertigkeit des letzteren dar; sie ist eine von jeder hypothetischen Annahme freie, streng gültige Formel.

Der Zusammenhang zwischen der Größe der Diffusionskonstante und der Wertigkeit des Kations.

Da bei der Diffusion im überschüssigen Anion die Diffusionskonstante nur von der Beweglichkeit des Kations und dessen Wertigkeit abhängt und die Beweglichkeit der Metalle innerhalb eines engen Bereichs schwankt, läßt die Größe der Diffusionskonstante ohne weiteres auf die Wertigkeit des diffundierenden Ions schließen. Diese Grenzen sind, wenn wir vom Lithium absehen, das ein außerordentlich stark hydratisiertes und deshalb sehr langsames Ion darstellt, 44, die Beweglichkeit des Natriums, und 68, die des Cäsiums. Die Tabelle 2

Tabelle 2.

Metall	Beweglichkeit
Na . . .	43,6
Mg . . .	45,9
Zn . . .	46,6
Cu . . .	47,2
Cd . . .	47,4
Ca . . .	51,4
Sr . . .	51,5
Ag . . .	54,0
Ba . . .	55,1
Ra . . .	57,4
Pb . . .	61,1
NH_4 . . .	64,4
K . . .	64,7
Tl . . .	66,6
Rb . . .	67,6
Cs . . .	68,2

stellt die Beweglichkeit der Kationen, soweit bekannt, dar.

Der mittlere Wert der Beweglichkeit der Kationen beträgt demnach 55,7 und der aus dieser berechneten Diffusionskonstante $\frac{1{,}25}{n}$ cm² Tag⁻¹, für $n = 1$ (Einwertigkeit) ist der wahrscheinlichste Diffusionskoeffizient 1,25, für $n = 2$ gleich 0,63 usw.

Betrachten wir die ungünstigsten Fälle, die des Natriums bzw. Lithiums, so ist im ersteren Falle, falls die Diffusion des $NaCl$ im überschüssigen Chlor stattfindet, der Diffusionskoeffizient gleich 0,98, woraus die Einwertigkeit ohne weiteres ersichtlich ist, und in dem des Lithiums, wo dieser 0,75 beträgt, unbestimmt ein- oder zweiwertig; doch steht das leichte Lithium mit seinen anomalen Eigenschaften allein da, und es ist äußerst unwahrscheinlich, daß wir diese bei den 30mal schwereren Radioelementen wiederfinden.

Wir sehen demnach, daß sich mit einer an Bestimmtheit grenzenden Wahrscheinlichkeit aus der Größe der Geschwindigkeit, mit welcher ein Salz im überschüssigen Anion diffundiert, auf die Anzahl der Ladungen, welche das Kation trägt, schließen läßt. Eine andere strenge Methode besteht darin, daß man auch die Beweglichkeit des Ions ermittelt und n aus der Gleichung

$$n = 0{,}02242 \frac{u}{D}$$

berechnet.

Wir haben beide Wege eingeschlagen, und es sei vorausgeschickt, daß beide dasselbe Ergebnis hatten und somit einen Beweis, daß es

sich auch allein aus der Größe der Diffusionskonstante im überschüssigen Anion, auf die Wertigkeit des diffundierenden Kations schliessen läßt.

Analogie zwischen der Diffusion der Ionen in Gasen und in Flüssigkeiten.

Die Gleichung (1) ist auch für die Diffusion der Gasionen gültig, bezeichnen wir die Beweglichkeit der letzteren mit k bzw. k', so wird

$$D = \frac{0{,}04483\, k k'}{n(k+k')}.$$

Diese Gleichung wurde durch die Messungen von Townsend[1]) und anderen mit derselben Genauigkeit, wie sie für elektrolytische Ionen gilt, bestätigt.

Die bekannte Formel, welche den Diffusionskoeffizienten eines Gasions mit dessen Beweglichkeit verbindet:

$$D = \frac{u\pi}{Ne} = K\frac{u}{n},$$

wo π den Gasdruck,
N die Anzahl Moleküle pro cm^2,
K eine Konstante bedeutet,

ist analog der oben abgeleiteten Formel [Gleichung (3)], wonach

$$D = 0{,}02232\frac{u}{n}.$$

Für Gasionen ergaben die älteren Messungen stets $n = 1$, das auch neuerdings für nichtelektrolytische Ionen in Flüssigkeiten[2]), wie die des Hexans, gefunden wurde; nach späteren Versuchen von Townsend[3]), ferner von Franck und Westphal[4]), treten bei der Ionisation der Luft durch X-Strahlen auch zweiwertige Ionen auf. Durch fraktionierte Diffusion ist es den letzterwähnten gelungen, die zweiwertigen Ionen von den einwertigen teilweise zu trennen und den auch von unserem Standpunkte wichtigen Nachweis zu erbringen, daß die Ionbeweglichkeit von der Masse des Primärkerns wie von der Ladung des Ion unabhängig ist; da die Diffusionsgeschwindigkeit jedoch der Ladung umgekehrt proportional[5]) ist, wird die Möglichkeit, aus dem Vergleich der beiden Größen die Ladung und so die Valenz zu ermitteln, ohne weiteres ersichtlich. Mehr als zweiwertige Gasionen sind nicht isoliert worden, und so ist auch hier eine Verfolgung der Formel für höhere n nicht möglich gewesen.

1) Diese Zeitschr. **1**, 313, 1900; siehe auch Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl., S. 204.
2) Biyl, Ann. d. Phys. **38**, 198, 1912.
3) Proc. Roy. Soc. **80**, 207, 1908.
4) Ber. phys. Ges. **11**, 152, 1909.
5) Nach neueren Untersuchungen (Przibram, diese Zeitschr. **13**, 545, 1912) scheint der Zusammenhang komplizierter zu sein.

Die Ermittlung der Diffusionskonstante der Radioelemente.

Die von uns angewandte Methode war die Graham-Stephansche, welche darin besteht, daß man die zu diffundierende Lösung unter eine vertikale Wassersäule schichtet und nach dem Ablaufe einer bekannten Zeit verschiedene Schichten der Wassersäule analysiert. Aus dem Verhältnisse der Konzentration der betreffenden und der Anfangsschicht, ferner aus der Schichthöhe berechnet sich die Diffusionskonstante, in $cm^2\, Tag^{-1}$ ausgedrückt, nach der Formel:

$$D = \frac{\left(\frac{h}{2}\right)^2}{T \cdot K},$$

wo $h =$ Schichthöhe in cm,
$T =$ Zeit in Tagen,
$K =$ einer Funktion des oben erwähnten Konzentrationsverhältnisses ist, welche der Tabelle von Stephan entnommen sind. Bekanntlich setzt diese Methode nur die Gültigkeit der Fickschen Differentialgleichung der Diffusion, d. h. daß die Diffusionsgeschwindigkeit von der absoluten Konzentration unabhängig ist und nur vom Konzentrationsgefälle abhängt, voraus. Letztere zeigte sich — wie es sich auch bei den äußerst verdünnten Radiolösungen, wo Komplikationen durch unvollständige Dissoziation usw. nicht hervorgerufen werden konnten, erwarten ließ — stets strengstens erfüllt.

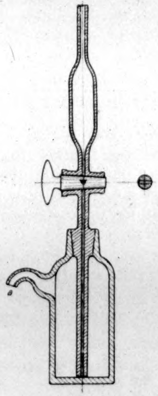


Fig. 1.

Der in der Fig. 1 abgebildete Apparat ist im wesentlichen dem von Scheffer nachgebildet. Man füllt den unteren Teil mit $3 \times 16{,}05$ ccm Wasser und läßt dann den Inhalt der Pipette, welcher gleichfalls 16,05 ccm beträgt, sehr langsam zufließen; wie die mit einer $KMnO_4$-Lösung ausgeführte Versuche bewiesen, bildet sich eine ganz scharfe Trennungsfläche zwischen der zugeflossenen schwereren und der im Gefäß bereits vorhandenen leichteren Flüssigkeit aus. Soll der Versuch unterbrochen werden, so füllt man die Pipette mit einer schweren Flüssigkeit, wie z. B. einer ges. Chlorkalziumlösung oder Chloroform und läßt die letztere zufließen, wodurch ein entsprechendes Volumen der diffundierten Flüssigkeit den Apparat bei a verläßt und die „Schicht I" bildet; durch Wiederholung der Operation wird auch Schicht II, Schicht III und Schicht IV der Reihe nach ausgedrückt und analysiert. In der Regel untersuchten wir nur die Konzentration der Schicht I und II. Die kathetometrisch bestimmte Höhe der Schichten betrug 1,510 cm. Der Apparat war mit einem schweren Bleiklotz verbunden und befand sich in einem großen Wasserbad in einem Kellerraum, dessen Temperatur während eines Versuchs um nicht mehr als $0{,}1^0$ schwankte.

Der mit dem hier beschriebenen Apparat bestimmte Diffusionskoeffizient der 1 norm. HCl-Lösung betrug bei $15{,}2^0$ 2,29 cm² Tag⁻¹, woraus sich bei 18^0 $D_{18^0} = 2{,}48$ berechnet; der von Arrhenius bezw. Scheffer gefundene Wert beträgt $D_{18^0} = 2{,}40$ bzw. 2,48. Die experimentell gefundenen Werte des Diffusionskoeffizienten wurden, unter der Voraussetzung eines Temperaturkoeffizienten von 2,6 Proz. pro Grad, auf 18^0 umgerechnet: die letztere von Nernst[1]) abgeleitete Zahl wurde durch die Messungen von Schuhmeister[2]), Long[3]), Weber[4]) und anderen bestätigt.

Die Diffusion des Radiums.

Es diffundiert das $RaCl_2$ aus einer $^1/_{100}$ normalen salzsauren Lösung in $^1/_{100}$ normale Salzsäure, die Konzentration des ersteren an Radium beträgt $4{,}51 \cdot 10^{-7}$ bzw. $4{,}72 \cdot 10^{-8}$ g pro ccm, so daß ein praktisch unendlicher Überschuß der Chlorionen erreicht ist. Der Radiumgehalt der einzelnen Schichten wurde nach der Emanationsmethode ermittelt, man kochte die Lösung, nachdem die Emanation bekannte Zeitlang akkumuliert wurde, aus, fing die Emanation unter einer gesättigten heißen Kalziumchloridlösung auf und drückte sie dann in die Ionisierungskammer des Emanationselektroskops. Das Auffangen der Emanation unter einer gesättigten $CaCl_2$-Lösung ist wegen der minimalen Löslichkeit der Emanation in derselben zu empfehlen und dem umständlichen Auffangen unter Quecksilber vorzuziehen.

Die Versuche ergaben die folgenden Werte, wobei I und II die Schichten bezeichnen:

1.
$$D^{\mathrm{I}}_{15,8^0} = \frac{0{,}57}{2{,}83 \cdot 0{,}318} = 0{,}632, \quad D_{18^0} = 0{,}669,$$
$$D^{\mathrm{II}}_{15,8^0} = \frac{0{,}57}{2{,}83 \cdot 0{,}316} = 0{,}639, \quad D_{18^0} = 0{,}675,$$

2.
$$D^{\mathrm{I}}_{15,4^0} = \frac{0{,}57}{3{,}12 \cdot 0{,}286} = 0{,}634, \quad D_{18^0} = 0{,}669,$$
$$D^{\mathrm{II}}_{15,4^0} = \frac{0{,}57}{3{,}12 \cdot 0{,}285} = 0{,}635, \quad D_{18^0} = 0{,}670,$$

3.
$$D^{\mathrm{I}}_{15,4^0} = \frac{0{,}57}{1{,}82 \cdot 0{,}445} = 0{,}637, \quad D_{18^0} = 0{,}672,$$
$$D^{\mathrm{II}}_{15,4^0} = \frac{0{,}57}{1{,}82 \cdot 0{,}492} = 0{,}640, \quad D_{18^0} = 0{,}675.$$

Mittel: $\underline{D_{18^0} = 0{,}667 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}}$.

Da die mittlere Diffusionskonstante der Metalle $\frac{1{,}25}{n}$ beträgt, berechnet sich aus dem obigen Werte für die Wertigkeit

$$\underline{n = 2.}$$

Die Diffusion des ThX und $AktX$.

Auch hier, wie stets wenn nichts anderes bemerkt wird, diffundierte die radioaktive Substanz aus einer $^1/_{100}$ normalen HCl-Lösung in $^1/_{100}$ normale Salzsäure, dadurch wurde erreicht, daß das Kation (z. B. das $ThX^{\cdot\cdot}$) in unendlichem Überschusse des Anions (Cl') wanderte und ferner ein eventuelles Ausfällen der Radiosubstanz, das aus neutraler Lösung leicht stattfindet, verhindert wurde.

Das ThX wurde nach der üblichen Methode — Ausfällung des Thoriums mit Ammoniak — dargestellt. Die Anfangslösung enthielt pro ccm 10^{-12} g ThX; 1 ccm dieser Lösung wurde auf 10 ccm verdünnt und auf einem Uhrglase eingedampft, dasselbe geschah mit je 10 ccm des Flüssigkeitsinhalts der einzelnen Schichten nach beendigter Diffusion. Etwa 6 Tage später, nachdem sich das Gleichgewicht zwischen dem ThX, ThB und ThC eingestellt hatte, verglichen wir die Aktivität der Uhrgläser, das Verhältnis der letzteren ergab das gesuchte Verhältnis der vorhandenen ThX-Mengen. Erhalten wurden die folgenden Werte:

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 624, 1888.
2) Wien. Ber. **79**, 603, 1879.
3) Wied. Ann. **9**, 613, 1880.
4) Wied. Ann. **7**, 469, 1879.

$$D^{I}_{14,2^0} = \frac{0{,}57}{1{,}90 \cdot 0{,}500} = 0{,}600,$$

$$D^{II}_{14,2^0} = \frac{0{,}57}{1{,}92 \cdot 0{,}492} = 0{,}604,$$

$$D^{I}_{14,0^0} = \frac{0{,}57}{2{,}31 \cdot 0{,}412} = 0{,}599,$$

$$D^{II}_{14,0^0} = \frac{0{,}57}{2{,}32 \cdot 0{,}409} = 0{,}602,$$

woraus sich der Mittelwert:

$$\underline{D_{18^0} = 0{,}659 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}}$$

und

$$\underline{n = 2}$$

ergibt.

G. Hoffmann[1]) untersuchte die Diffusionsgeschwindigkeit des $ThX(NO_3)_2$ in Wasser nach der Weberschen Methode, welche in der Bestimmung der zeitlichen Änderung der Konzentration an der freien Oberfläche zweier aufeinander geschichteter verschieden konzentrierter Oberflächen besteht. Als Maß der ThX-Konzentration diente die durch einen die Oberfläche passierenden Luftstrom mitgeführte Emanationsmenge. Er fand $D_{10^0} = 0{,}504$, woraus sich $D_{18^0} = 0{,}608$ berechnet.

Die Diffusionsgeschwindigkeit des $Akt\,X$ wurde analog der des ThX ermittelt. Die Lösung enthielt pro ccm $1{,}5 \cdot 10^{-12}$ g $Akt\,X$. Wir erhielten:

$$D^{I}_{15,9^0} = \frac{0{,}57}{2 \cdot 0{,}455} = 0{,}626,$$

$$D^{II}_{15,9^0} = \frac{0{,}57}{2 \cdot 0{,}452} = 0{,}629,$$

$$D^{I}_{16,0^0} = \frac{0{,}57}{3{,}21 \cdot 0{,}282} = 0{,}631,$$

$$D^{II}_{16,0^0} = \frac{0{,}57}{3{,}22 \cdot 0{,}280} = 0{,}634,$$

woraus

$$\underline{D_{18^0} = 0{,}664 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}}$$

und

$$\underline{n = 2.}$$

Die Diffusionsgeschwindigkeit von ThB und ThC.

Um die Diffusionskonstante des ThB zu ermitteln, lösten wir den aktiven Niederschlag des Thoriums in $^1/_{100}$ normaler Salzsäure auf, ließen die Lösung 10 Stunden lang stehen, um sicher zu sein, daß das „B“ und „C“ sich im Gleichgewichte befindet, und schichteten dann deren Lösung unter reine $^1/_{100}$ normale Salzsäure. Nach erfolgter Entfernung der einzelnen Schichten wurde der Inhalt der letzteren eingedampft, und nachdem man wieder 10 Stunden lang gewartet hatte, aus dem Verhältnis der α-Aktivität der einzelnen Schichten auf das Verhältnis der vorhandenen ThB-Mengen geschlossen. Die Lösung enthielt 10^{-13} g ThB pro ccm am Beginn des Versuchs.

$$D^{I}_{14^0} = \frac{0{,}57}{1{,}0 \cdot 0{,}541} = 1{,}06,$$

$$D^{II}_{14^0} = \frac{0{,}57}{1{,}02 \cdot 0{,}530} = 1{,}06,$$

$$D^{I}_{14,2^0} = \frac{0{,}57}{1{,}82 \cdot 0{,}297} = 1{,}05,$$

$$D^{II}_{14,2^0} = \frac{0{,}57}{1{,}84 \cdot 0{,}289} = 1{,}07,$$

$$\underline{D_{18^0} = 1{,}21 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}.}$$

$$\underline{n = 1.}$$

Bei der Ermittlung der Diffusionsgeschwindigkeit des ThC war es erforderlich, wegen dem raschen Zerfall des Thorium C einen kürzeren Diffusionsapparat zu benutzen. Obzwar uns der aktive Niederschlag von zwei Millicurie Mesothor und vier Millicurie Radiothor zur Verfügung stand, konnte der Diffusionsversuch nicht länger als 8—10 Stunden fortgesetzt werden, da nach dem Ablaufe dieser Zeit das ursprünglich vorhandene ThC bis auf 1 Promille zerfiel. Schwierigkeiten bereitete die Darstellung von reinem ThC. Das nach der Lerchschen Methode aus salzsaurer Lösung auf Nickel, oder nach dem Verfahren des Verfassers aus neutraler Silbersalzlösung auf Silber, wird im Gegensatze zum RaC und $AktC$ kein ganz reines ThC gewonnen, vielmehr enthält letzteres 1 bis 5 Gleichgewichtsprozente von ThB. Nun zerfällt das ThB mit der Periode von 10,6 Stunden, das ThC mit der von 1 Stunde, so daß nach dem Ablaufe von 10,6 Stunden noch die Hälfte des störenden ThB jedoch nur 1 Promille des ThC vorhanden ist, was die Ermittlung der Diffusionskonstante des ThC vereitelt. In einer früheren Abhandlung hat der Verfasser[1]) gezeigt, daß das Verhältnis, in welchem sich das ThB und ThC auf einer Metallplatte aus einer Lösung ausscheidet, eine Funktion des Potentialsprungs Metall/Lösung ist und daß, je edler letzterer ist, desto reiner das ausgeschiedene „C“ wird. Um die Reinheit des letzteren zu steigern, setzten wir einerseits $NiCl_2$ zur Lösung, polarisierten vorher andererseits das Nickelblech, worauf das ThC ausgeschieden

1) Ann. d. Phys. **21**, 239, 1906.

1) Phil. Mag **23**, 628, 1912.

werden sollte, anodisch in 10 proz. Natronlauge, wodurch das Nickel „passiviert" und dadurch viel edler gemacht wurde. Nunmehr schied sich aus der salzsauren und $NiCl_2$-haltigen Lösung sehr reines ThC auf das passive Nickel aus, dessen ThB-Gehalt zwischen nur $1/_{50}$ bis $1/_{150}$ Proz. variierte. Der ThC-Gehalt der Lösung betrug am Beginn des Versuchs $4 \cdot 10^{-14}$ g pro ccm. Nach einer Versuchsdauer von 0,313 Tagen wurde in der Schicht I 4,8 Promille, in der Schicht II 56 Promille der Konzentration der Anfangsschicht gefunden; da aber ein Teil des ThC nicht als „C", sondern als ThB diffundierte und daraus erst entstanden ist, ergibt sich, trotz der sehr großen Reinheit des benutzten ThC, eine nicht unerhebliche Korrektur und nachdem diese angebracht wird, finden wir für die obigen Zahlen 3,5 Promille bzw. 48 Promille. Daraus ergibt sich

$$D^{\mathrm{I}}_{14,2^\circ} = \frac{0{,}119}{0{,}313 \cdot 0{,}662} = 0{,}58\,,$$

$$D^{\mathrm{II}}_{14,2^\circ} = \frac{0{,}119}{0{,}314 \cdot 0{,}680} = 0{,}56\,,$$

$$D^{\mathrm{I}}_{14,0^\circ} = \frac{0{,}119}{0{,}282 \cdot 0{,}724} = 0{,}57\,,$$

$$D^{\mathrm{II}}_{14,0^\circ} = \frac{0{,}119}{0{,}283 \cdot 0{,}710} = 0{,}58\,,$$

$$D_{18^\circ} = 0{,}625\,, \quad n = 2.$$

Die Diffusionsgeschwindigkeit des RaD, RaE und RaF.

Die Lösung dieser Substanzen wurde durch Auswaschen einer Glasröhre, in welcher eine größere Menge Radiumemanation zerfallen ist, gewonnen. Die Diffusionsgeschwindigkeit des RaD und RaE konnte aus dem Ergebnisse desselben Versuchs abgeleitet werden; man verglich die β-Aktivitäten der Schichten sogleich nach dem Unterbrechen des Versuchs und ermittelte so die Diffusionsgeschwindigkeit des RaE; die des RaD lieferte der Vergleich der β-Aktivitäten nach dem Ablaufe von 40 Tagen. Beide Substanzen diffundieren mit sehr nahe derselben Geschwindigkeit. Die Lösung enthielt $2 \cdot 10^{-7}$ g RaD pro ccm und $2 \cdot 10^{-10}$ g RaF.

Für RaD:

$$D^{\mathrm{I}}_{15,6^\circ} = 0{,}654; \quad D^{\mathrm{I}}_{15,6^\circ} = 0{,}651;$$

$$D^{\mathrm{II}}_{15,6^\circ} = 0{,}648; \quad D^{\mathrm{II}}_{5,6^\circ} = 0{,}646;$$

$$D_{18^\circ} = 0{,}651 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$$

$$n = 2.$$

Für RaE:

$$D_{18^\circ} = 0{,}646 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}$$

$$n = 2.$$

Für RaF:

$$D^{\mathrm{I}}_{15,8^\circ} = 0{,}700; \quad D^{\mathrm{I}}_{15,6^\circ} = 0{,}702;$$

$$D^{\mathrm{II}}_{15,8^\circ} = 0{,}712; \quad D^{\mathrm{II}}_{15,6^\circ} = 0{,}711;$$

$$D_{18^\circ} = 0{,}760 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1},$$

$$n = 2.$$

Die Diffusionsgeschwindigkeit des Radiothors.

Der Vergleich der Aktivitäten der einzelnen Schichten ergab sogleich nach dem Unterbrechen des Versuchs einen Diffusionskoeffizienten von etwa 0,7 cm² Tag^{-1}, nach einem Monate sank dann das Verhältnis der Aktivitäten zu einem Werte herunter, welchem der unten angegebene Diffusionskoeffizient entspricht. Die Lösung enthielt pro ccm $4 \cdot 10^{-11}$ g Radiothor.

$$D^{\mathrm{I}}_{17,6^\circ} = \frac{0{,}57}{0{,}796 \cdot 2{,}17} = 0{,}329, \quad D^{\mathrm{I}}_{18^\circ} = 0{,}332,$$

$$D^{\mathrm{II}}_{17,6^\circ} = \frac{0{,}57}{0{,}780 \cdot 2{,}19} = 0{,}332, \quad D^{\mathrm{II}}_{18^\circ} = 0{,}335,$$

$$D^{\mathrm{I}}_{17,7^\circ} = \frac{0{,}57}{0{,}479 \cdot 3{,}64} = 0{,}327, \quad D_{18^\circ} = 0{,}330,$$

$$D^{\mathrm{II}}_{17,7^\circ} = \frac{0{,}57}{0{,}469 \cdot 3{,}66} = 0{,}332, \quad D_{18^\circ} = 0{,}335,$$

$$D_{18^\circ} = 0{,}333 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1},$$

$$n = 4.$$

Wie wir sahen, diffundiert das ThX fast zweimal, das ThB fast viermal so schnell als das Radiothor, so daß die oberen Schichten nach der Unterbrechung des Versuchs viel mehr ThB und auch ThX enthalten als Radiothor. Die nach zweitägiger Diffusion in die oberste Schicht gelangten Radiothor-, ThX- und ThB-Mengen verhalten sich z. B. wie 1 : 18 : 81.

Die Diffusionsgeschwindigkeit des Ioniums.

Man ließ ein Thorium-Ioniumpräparat diffundieren, gemessen wurde das Verhältnis der α-Aktivitäten der verschiedenen Schichten. Über die Einzelheiten dieses und des folgenden Versuchs wird Herr A. S. Russell berichten. Es ergab sich:

$$D^{\mathrm{I}}_{16^\circ} = \frac{0{,}57}{0{,}475 \cdot 3{,}90} = 0{,}308, \quad D_{18^\circ} = 0{,}323,$$

$$D_{16^\circ}^{\mathrm{II}} = \frac{0{,}57}{0{,}462 \cdot 3{,}92} = 0{,}315, \quad D_{18^\circ} = 0{,}331,$$

$$\underline{D_{18^\circ} = 0{,}327,}$$

$$\underline{n = 4.}$$

Die Diffusionsgeschwindigkeit des Thoriums.

Die Lösung enthielt 24 mg $ThCl_4$ pro ccm in $^1/_{10}$ norm. HCl aufgelöst. Der Inhalt der einzelnen Schichten wurde eingedampft, geglüht und gewogen. Es ergab sich:

$$D_{16^\circ}^{\mathrm{I}} = \frac{0{,}57}{0{,}460 \cdot 3{,}90} = 0{,}318, \quad D_{18^\circ}^{\mathrm{I}} = 0{,}333,$$

$$D_{16^\circ}^{\mathrm{II}} = \frac{0{,}57}{0{,}470 \cdot 3{,}92} = 0{,}310, \quad D_{18^\circ}^{\mathrm{II}} = 0{,}325,$$

$$\underline{D_{18^\circ} = 0{,}329 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1},}$$

$$\underline{n = 4.}$$

Die Diffusionsgeschwindigkeit des UrX.

Das benutzte UrX, das ich der Liebenswürdigkeit des Herrn A. S. Russell verdanke, wurde durch Ausfällen mit Eisen vom Uran getrennt und war mit nicht unerheblichen Mengen Eisenchlorid verunreinigt; obzwar hier die β-Aktivitäten verglichen wurden, welche durch Verunreinigungen nicht so stark beeinflußt werden wie die α-Aktivität, bleibt doch die Genauigkeit dieses Versuchs hinter den übrigen Versuchen zurück. Die Lösung enthielt pro ccm $2 \cdot 10^{-10}$ g UrX.

$$D_{16{,}9^\circ}^{\mathrm{I}} = \frac{0{,}57}{2{,}77 \cdot 0{,}525} = 0{,}392.$$

Tabelle 3.

Die Diffusionskonstanten der Radioelemente bei 18°, im überschüssigen Anion diffundierend.

	cm² Tag⁻¹
$UO_2^{\cdot\cdot}$	0,576 (in Wasser)
$UrX^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	0,400
$Io^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	0,327
$Ra^{\cdot\cdot}$	0,667
$Ra\,D^{\cdot\cdot}$	0,651
$Ra\,E^{\cdot\cdot}$	0,646
$Ra\,F^{\cdot\cdot}$	0,760
$Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	0,329
Radiothor$^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	0,333
$Th\,X^{\cdot}$	0,659
$Th\,B^{\cdot}$ ($Ra\,B^{\cdot}$; $Akt\,B_1^{\cdot}$) . .	1,21
$Th\,C_1^{\cdot\cdot}$ ($Ra\,C_1^{\cdot\cdot}$; $Akt\,C_1^{\cdot\cdot}$) .	0,625
$Akt\,X^{\cdot\cdot}$	0,664

$$D_{16{,}9^\circ}^{\mathrm{II}} = \frac{0{,}57}{2{,}77 \cdot 0{,}530} = 0{,}389,$$

$$\underline{D_{18^\circ} = 0{,}400 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1},}$$

$$\underline{n = 4.}$$

Der Wert von n ist so mit 3, wie mit 4 verträglich; wir ziehen aus später zu erörternden Gründen und weil die Cl-Ionen des Eisenchlorids dem Massenwirkungsgesetze entsprechend die Dissoziation des $UrXCl_4$ zurückdrängen und so möglicherweise eine zu kleine Ladungszahl vortäuschen, den letzteren Wert vor.

Die Ionenbeweglichkeit der Radioionen.

Die Beweglichkeit von Ionen kann entweder aus der Überführungszahl bzw. Leitfähigkeit berechnet oder direkt ermittelt werden; der erste, meistens befolgte Weg ist im Falle der Radioionen wegen der geringen Konzentration der letzteren nicht gangbar, nur die Leitfähigkeit von $RaBr_2$-Lösungen wurde von Kohlrausch und Henning[1]) ermittelt und daraus die Beweglichkeit des Radiumions zu 57,4 berechnet.

Die Methoden, welche die Geschwindigkeit der Bewegung elektrolytischer Ionen unter dem Einflusse eines elektrischen Feldes direkt zu messen ermöglichen, können in zwei Gruppen geteilt werden; die eine wollen wir die Volummethode, die andere die Grenzflächenmethode nennen. Bei der Volummethode wird das Röhrensystem (siehe Fig. 2) mit einem indifferenten

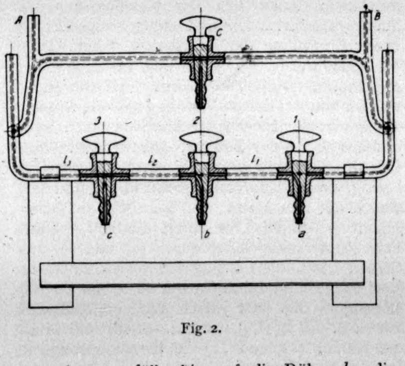


Fig. 2.

Elektrolyten gefüllt, bis auf die Röhre l_1, die z. B. mit einer $RaBr_2$-Lösung von gleicher

1) Verh. d. Phys. Ges. **6**, 144, 1904.

Leitfähigkeit wie das indifferente Elektrolyt, gefüllt wird. Wenn dann die ursprüngliche Konzentration (c) des $RaBr_2$ in l_1 nach einer t sec langen Elektrolyse auf $\frac{c}{2}$ gesunken ist, so muß das in l_1 fehlende $\frac{c}{2}$ $RaBr_2$ im kathodischen Aste l_2 sein, und falls wir mit Kohlrausch annehmen, daß beim Anlegen des Feldes die Ionen sich gleichzeitig wie eine Kolonne in Bewegung setzen, wird der von den Ionen in der Zeit t hinterlegte Weg $\frac{l_1}{2} = \frac{l_2}{2}$ sein. Ist nach der Zeit t in l_1 noch die $RaBr_2$-Konzentration $\frac{c}{n}$ vorhanden, so ist die Verschiebung der Ionensäule $\frac{n-1}{n} l$ und die Beweglichkeit des Kations:

$$U = \frac{n-1}{n} \frac{l}{t\nu},$$

wo ν den Potentialgradienten bedeutet.

Der Nachteil dieser Methode, nach welcher G. Hoffmann[1]) die Beweglichkeit des ThX-Ions ermittelte, ist, daß das Ausfällen eines Teiles der aufgelösten Radioverbindung, das nur zu leicht vorkommt, die Resultate stark beeinträchtigt. Wir konnten nach dieser Methode keine zuverlässigen Resultate erhalten.

Bei der Grenzflächenmethode beobachtet man die Verschiebung der Ionengrenze, es fallen hier auch Ionen aus der Kolonne aus, ihr Stamm wandert weiter und bedingt keinen Fehler in der Ermittlung der Ionenbeweglichkeit. Diese Methode wurde bis jetzt nur in den Fällen angewandt, wo die Verschiebung optisch verfolgt werden konnte; der von uns angegebene Apparat ermöglicht es jedoch, die Methode, auch wenn letzteres nicht der Fall ist, anzuwenden. Man füllt den Apparat z. B. mit einer Kupfersulfatlösung, taucht Kupferelektroden in (A) und (B), verschließt den Hahn (C), dann die dreifachen Hähne (1) und (2), wodurch die in l_1 befindliche Kupfersulfatlösung durch (a) und (b) ausfließen kann, ohne das übrige System zu stören; jetzt saugt man durch (a) von derselben $CuSO_4$-Lösung — die jetzt jedoch auch ein Radiosalz, wie z. B. $RaF(SO_4)$, enthält — ein und bringt die Hähne (1) und (2) in ihre ursprüngliche Lage. Nachdem man das Feld eine bestimmte Zeitlang angelegt hatte, ändert man die Lage des dreifachen Hahnes (3) so, daß dieser das Röhrensystem rechts 3 gänzlich abschließt, anderseits l_3 mit außen verbindet, wodurch dessen Inhalt durch (c) ausfließt. Letzterer wird aufgefangen und auf Aktivität untersucht; man variiert die Versuchszeit (t) so lange, bis sich im Inhalt von l_3 noch eben Aktivität nachweisen läßt. Es berechnet sich dann die Beweglichkeit des Radiokations zu:

$$U = \frac{l}{\nu t}.$$

Für die Beweglichkeit des H-Ions der Salzsäure wurde durch Anwendung von Phenolphthalein als Indikator $u = 0{,}0027$ cm sec^{-1} gefunden; der unter denselben Bedingungen von Lodge mit einer anderen Anordnung gefundene Wert beträgt 0,0026, der nach Kohlrauschs Theorie berechnete 0,0028 cm sec^{-1}. Daß in dem von uns benutzten Bereiche des Potentialgradienten die Ionenbeweglichkeit dem letzteren streng proportional ist, wurde bereits von Whetham[1]) bewiesen.

Die Ionenbeweglichkeit des Radiums.

Als indifferenter Elektrolyt wurde hier statt einer $CuSO_4$-Lösung $^1/_{50}$ n. Salzsäure angewandt, die Elektroden waren aus Palladium, um eine störende Gasentwicklung zu vermeiden.

Für $l = 10{,}6$ cm, $\nu = 2{,}12$ Volt, wurde $t = 9180$, 9270, 9140 bzw. 9220 sec gefunden bei $16{,}2^0$, woraus sich für 18^0 für die Beweglichkeit des Radiumions $u = 56{,}6^{-5}$ cm/sec^{-1} berechnet. Bei $\nu = 1{,}49$ Volt wurde 55,9, bei 3,30 Volt 56,2 als Mittelwert gefunden. Die Messung des Potentialgradienten wurde nach der Kompensationsmethode ausgeführt; als Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit wurde 2,2 Proz. pro Grad, der für alle bisher untersuchten Ionen gefunden wurde[2]), angenommen.

Wie bereits erwähnt, wurde von Kohlrausch und Henning aus der Leitfähigkeit der Radiumbromidlösungen für u der Wert 57,3 ermittelt, also nahe der von uns direkt ermittelte Wert; wir ziehen vor, den Kohlrauschschen Wert als den richtigen anzunehmen und beziehen alle unsere weiteren Messungen auf den letzterwähnten Wert. Eine eventuelle Änderung des Kohlrauschschen Wertes würde dann eine entsprechende Änderung aller hier angegebenen Ionenbeweglichkeiten bedeuten.

Setzen wir die Werte $D = 0{,}667$ und $u = 57{,}3$ in unsere Formel

1) Diese Zeitschr. **8**, 553, 1907.

1) Proc. Roy. Soc. **52**, 289, 1892.
2) Schaller, Zeitschr. f. phys. Chem. **25**, 497, 1898.

$$D = 0{,}02232 \frac{u}{n}$$

ein, so wird

$$\underline{n = 1{,}91}$$

in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus dem Diffusionskoeffizienten allein berechneten und auch aus dem chemischen Verhalten des Radiums folgenden Wert: $n = 2$.

Die Ionenbeweglichkeit des *ThX*, *AktX*, *RaC*, *ThB*, *ThC*, *RaD*, *RaE* und *RaF*.

Die Ionenbeweglichkeiten dieser Radioionen wurden gleichfalls nach der oben geschilderten Methode ermittelt und sind in der Kolumne II der Tabelle enthalten; Kolumne I enthält den gefundenen Diffusionskoeffizienten, Kolumne III die berechnete Wertigkeit n.

Tabelle 4.

	D in cm² Tag⁻¹	u in 10^5 cm/sec⁻¹	n
Ra . . .	0,667	57,3	1,91
ThX . .	0,659	58,0	1,96
Akt X . .	0,664	56,1	1,88
ThB . . .	1,21	55,4	1,11
ThC . . .	0,625	54,0	1,93
RaC . . .	0,625	54,5	1,95
RaD . .	0,651	61,9	2,11
RaE . .	0,646	61,9	2,13
RaF . . .	0,760	68,8	2,02

Wie es nach dem analogen Verhalten der „*C*" auch zu erwarten war, haben *RaC* und *ThC* dieselbe Ionenbeweglichkeit, dagegen bewegt sich das *ThB* etwas schneller als das *ThC*, und es gelingt tatsächlich auf diese Weise, das *ThB* vom *ThC* zu trennen. Eine Trennung des *RaD* vom Blei ist auch nach dieser Methode aussichtslos, denn die Beweglichkeit der beiden Ionen ist praktisch dieselbe (61,0 bzw. 61,9), dagegen läßt sich das *RaF* leicht durch Bewegen im elektrischen Felde vom *RaD* und *RaE* trennen.

Der Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit und der Stelle der Ionen im periodischen System.

Wie zuerst Bredig[1]) gezeigt hat, ist die Beweglichkeit der Ionen in unendlich verdünnter Lösung eine Funktion ihres Gewichts, innerhalb jeder Vertikale des natürlichen Systems steigt die Beweglichkeit mit steigendem Atomgewichte. Diese Gesetzmäßigkeit erlaubt uns den chemischen Charakter des *RaB* bzw. *AktB* festzustellen, die letzteren senden, wie es in dieser Abhandlung gezeigt wurde, einwertige Ionen in Lösung, und können als solche entweder in die Gruppe der Alkalimetalle (siehe Tabelle 5) oder in die des Silbers des einwertigen Quecksilbers und Thalliums eingeteilt werden. Ersteres kann nicht der Fall sein, denn es müßte das *ThB* eine größere Beweglichkeit als 68,2, die des Cäsiums, haben, was nicht der Fall ist; so müssen wir die Stelle des *ThB* in der zweiten Gruppe suchen, und da die Versuche Flecks[1]), Russells[2]) und des Verfassers[3]) ergaben, das die Eigenschaften des *ThB* vielfach die des Bleies sind, so haben wir die Stelle des „*ThB*" etwa zwischen der des Quecksilbers und des Thalliums zu suchen.

Tabelle 5.

Beweglichkeit der Kationen.

Lithium	33,44	Silber	54,02
Natrium	43,55		
Kalium	64,67		
Rubidium . . .	67,60	Radium *B* . . .	55,4
Cäsium	68,20	Thorium *B* . . .	55,4
		Aktinium *B* . .	55,4
Magnesium . . .	49,0		
Kalzium	53,0		
Strontium . . .	54,0		
Barium	57,3	Zink	47,5
Radium	57,6	Kupfer	49,0
Thorium *X* . . .	58,0		
Aktinium *X* . .	56,1		

Der Zusammenhang zwischen der Abgabe geladener Teilchen beim Atomzerfall und der Valenz des entstandenen Elements.

Wir kennen nunmehr die Wertigkeit von 22 Radioelementen, wie aus der Tabelle 6 ersichtlich, und können deshalb versuchen, die anfangs dieser Abhandlung gestellte Frage nach dem Zusammenhange der Valenz des nach dem Atomzerfall entstandenen Elements und der bei der Umwandlung abgegebenen Ladung, zu beantworten. Es sind zwei Gründe, welche es notwendig machen, unsere Schlüsse mit Vorbehalt zu ziehen: der eine ist die Tatsache, daß die Valenz eines Elements keine unveränderliche Größe wie etwa das Atomgewicht ist, sondern von den äußeren Bedingungen und auch von der Natur der Elemente abhängt, mit welcher das Radioelement in Verbindung eingeht. Bei unseren Versuchen lagen stets Chloride der Radioelemente in schwach

1) Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 191, 1904.

1) British Ass. Rep. Dundee 1912.
2) Persönliche Mitteilung.
3) Phil. Mag. **23**, 628, 1912.

saurer Lösung vor, so daß wir keinen Grund haben anzunehmen, daß die von uns gefundenen Wertigkeiten nicht die vom Element am häufigsten bestätigten Valenzen sind. Eine andere Ursache eines vorsichtigen Schlusses liegt in der Unvollkommenheit unserer Kenntnisse über die Reihenfolge radioaktiver Umwandlungen; die Entdeckung weiterer Glieder der Umwandlungsreihen würde nämlich die von uns gezogenen Folgerungen wesentlich beeinflussen, wie das von Fajans[1]) erst kürzlich bewiesene Vorhandensein eines β-Produkts, vor dem sehr schnell unter α-Strahlenemission zerfallenden RaC', für unsere Folgerungen von großer Wichtigkeit ist: Es folgt nämlich aus diesem, daß, wenn wir chemische Eigenschaften des RaC bestimmen, sie keine Eigenschaften des RaC', des α-Produkts sind, sondern die ihrer Muttersubstanz, des mit 19 Minuten Periode zerfallenden β-Strahlenprodukts.

Tabelle 6.

Radioelement	Halbwertigkeit	Valenz der Ionen	Änderung der Valenzzahl des zurückbleibenden Atoms
Uran *I*	$5 \cdot 10^9$ Jahre	6	α —2
Uran *X* . . .	21,5 Tage	4	β +2
Uran *II* . . .	$2 \cdot 10^6$ Jahre	6	α —2
Ionium	10^4 Jahre	4	α —2
Radium	1700 Jahre	2	α —2
Radiumemanation	3,86 Tage	0	α ?
Radium *A* . .	3,15 Min.	?	α ?
Radium *B* . . .	26,8 Min.	1	β +1
Radium C_1 . . .	19,5 Min.	2	β ?
Radium *C'* . .	sehr kurz	?	α ?
Radium *D* . . .	16,5 Jahre	2	β 0
Radium *E* . . .	5 Tage	2	β 0 (?)
Radium *F* . . . (sendet möglicherweise komplexe zweiwertige Ionen in Lösung und ist vierwertig)	136 Tage	2	α —2 (?)
Thorium . . .	$3 \cdot 10^9$ Jahre	4	α —2
Mesothor 1 . .	5,5 Jahre	2	strahlenlos +1 (?)
Mesothor 2 . .	6,2 Stunden	(3)?	β +1 (?)
Radiothor . . .	2 Jahre	4	α —2
Thorium *X* . .	3,65 Tage	2	α —2
Thoriumemanation	54 Sek.	0	α ?
Thorium *A* . .	0,14 Sek.	?	α ?
Thorium *B* . .	10,6 Stunden	1	β +1
Thorium C_1 . .	60 Min.	2	?
Radioaktinium .	19,5 Tage	4	α —2
Aktinium *X* . .	10,2 Tage	2	α —2
Aktin.-Emanation	3,9 Sek.	0	α ?
Aktinium *A* . .	0,002 Sek.	?	α ?
Aktinium *B* . .	36 Min.	1	β +1
Aktinium C_1 . .	2,1 Min.	2	?

1) Diese Zeitschr. **13**, 699, 1912.

So ist zwischen dem RaC_1 von bekannter Wertigkeit und dem RaD von gleichfalls bekannter Wertigkeit ein sehr kurzlebiges Element unbekannter Wertigkeit, das RaC', vorhanden, und die Frage, wie weit hier die Abgabe eines α-Teilchens die Valenz des zurückbleibenden Atoms beeinflußt, bleibt offen.

Die obigen Angaben lassen einen einfachen Zusammenhang zwischen der Abgabe von α-Teilchen bei der Umwandlung und der Änderung der Valenz erkennen. Es hat zuerst Soddy[1]) darauf aufmerksam gemacht, daß die unter α-Strahlenabgabe zerfallenden Substanzen, wie das *Io*, das *Ra*, das *Th* sich in solche Substanzen verwandeln, welche eine um zwei Einheiten von der Valenz ihrer Muttersubstanz verschiedene Wertigkeit haben. Diese Gesetzmäßigkeit scheint eine allgemein gültige zu sein; wie in der darauf folgenden Abhandlung[2]) besprochen wird, lautet das Zerfallsschema des Urans sehr wahrscheinlich folgendermaßen:

$$\underset{6}{Ur\,I} \xrightarrow{\alpha} \underset{4}{Ur\,X} \xrightarrow{\beta} \underset{6}{Ur\,II} \xrightarrow{\alpha} \underset{4}{Io} \xrightarrow{\alpha} \underset{2}{Ra} \xrightarrow{\alpha+\beta} \underset{0}{Ra\,Em}$$

und daß so die Änderung des $Ur\,I$ in $Ur\,X$, die von $Ur\,II$ in Io, die von Io in Ra und die von Ra in Emanation, mit der Änderung der Valenz um zwei Einheiten verbunden ist. Dasselbe gilt von den zwischen dem Thorium und der Thoriumemanation, bzw. dem Radioaktinium und der Aktiniumemanation liegenden Gliedern der Umwandlungsreihen:

$$\underset{4}{Th} \xrightarrow{\alpha} \underset{2}{\text{Mesothor } I} \rightarrow \underset{3}{\text{Mesothor } II} \xrightarrow{\beta} \underset{4}{\text{Radiothor}} \xrightarrow{\alpha}$$

$$\xrightarrow{\alpha} \underset{2}{ThX} \xrightarrow{\alpha+\beta} \underset{0}{ThEm}$$

$$\underset{4}{\text{Radioaktinium}} \xrightarrow{\alpha} \underset{2}{Akt\,X} \xrightarrow{\alpha+\beta} \underset{0}{Akt\,Em.}$$

Da in allen obigen Fällen die α-Umwandlung eine Verkleinerung der Valenz zur Folge hat und dieselben Valenzzahlen innerhalb der Reihe wiederkehren, so müssen die β-Umwandlungen für die Erhöhung der Valenzzahl verantwortlich sein, was sowohl im Falle des $Ur\,X$, wie in dem des Mesothors zutrifft, so daß die α- und β-Umwandlungen eine polare Beeinflussung der Valenzzahl der zerfallenden Elemente verursachen.

Da die Emanationen nullwertige Elemente sind, kann eine ähnliche Gesetzmäßigkeit bei den Umwandlungsprodukten der Emanationen nur im entgegengesetzten Sinne gelten, nämlich so, daß die α-Umwandlung eine Erhöhung der Valenz um zwei Einheiten, die β-Umwandlung

1) Soddy, Radiochemistry, S. 30.
2) Diese Zeitschr. **14**, 63, 1913.

eine Erniedrigung um eine Einheit hervorruft. Suchen wir ein entsprechendes Schema für die Umwandlungsprodukte der Emanationen aufzustellen, so erhalten wir das folgende:

$$\underset{0}{RaEm} \xrightarrow{\alpha} \underset{2}{RaA} \xrightarrow{\alpha} \underset{4}{RaB} \xrightarrow{\beta} \underset{3}{RaC_1} \xrightarrow{\alpha} \underset{5}{RaC_2}$$

$$\xrightarrow{\beta} \underset{2}{RaC'} \xrightarrow{\alpha} \underset{4}{RaD} \xrightarrow{\beta} \underset{3}{RaE} \xrightarrow{\beta} \underset{2}{RaF} \xrightarrow{\alpha} \underset{4}{RaG}$$

$$\underset{0}{ThEm} \xrightarrow{\alpha} \underset{2}{ThA} \xrightarrow{\alpha} \underset{4}{ThB} \xrightarrow{\beta} \underset{3}{ThC_1} \xrightarrow{\alpha} \underset{5}{ThD}$$

$$\underset{0}{Akt\,Em} \xrightarrow{\alpha} \underset{2}{Akt\,A} \xrightarrow{\alpha} \underset{4}{Akt\,B} \xrightarrow{\beta} \underset{3}{Akt\,C_1} \xrightarrow{\alpha} \underset{5}{Akt\,D}.$$

Gegen dieses Valenzschema scheint zu sprechen, daß wir festgestellt haben, daß die „*B*" einwertige, das *RaD* zweiwertige Ionen in Lösung senden. Dieser Einwand fällt jedoch fort, wenn wir nicht die Anzahl der Ladungen, welche das Ion in Lösung trägt, als die für das Element charakteristische Valenzzahl betrachten, sondern die, welche dem Element im periodischen System zukommt. So sendet bekanntlich das Blei zweiwertige Ionen in Lösung, bildet Verbindungen vom Typus des $PbCl_2$, ihre Eigenschaften können jedoch nur dann mit den Eigenschaften der übrigen Elemente in periodischen Zusammenhang gebracht werden, falls man es in die vierte Gruppe einreiht und ihm die der Verbindung PbO_2 entsprechende Valenz zuschreibt. Dasselbe gilt von dem dreiwertige Verbindungen bildenden Wismut, das in die fünfte Gruppe des periodischen Systems eingereiht wird usw. Da die Eigenschaften des *RaD* sich sehr weitgehend mit denen des Bleis decken, so haben wir im obigen Sinne auch dem *RaD* die Valenz 4 zuzuschreiben; von den „*B*" sahen wir, daß ihr chemischer Charakter zwischen dem des Thalliums und des Bleis liegt, so daß wir möglicherweise auch die „*B*" in die vierte Gruppe einzureihen haben.

Bei der Einreihung der Radioelemente in das periodische System kommen wir nicht hinweg, ohne Übergänge zwischen horizontal benachbarten Gliedern des periodischen Systems anzunehmen. So führen die mit dem Blei verwandten *RaD*, *ThB*, *AktB* und *RaB* vermutlich von der vierten zu der dritten Gruppe über, das *ThD*, *AktD* und RaC_2 von der fünften zur vierten usw. Denn obzwar wir heute zwischen dem *RaD* und dem Blei chemisch nicht unterscheiden können, müssen deren Eigenschaften doch gewisse Unterschiede zeigen, dasselbe gilt von den drei, gleichfalls zum Bleitypus gehörigen „*B*", die sich gleichfalls chemisch zurzeit nicht unterscheiden lassen; stellt man diese fünf Elemente, ferner das letzte Zerfallsprodukt des Radiums, das *RaG*, nach steigendem Atomgewicht nebeneinander,

RaG	206
Blei	206,9
RaD	210
AktB	?
ThB	212,5
RaB	214,

so ist ersichtlich, daß das *ThB*, das sich vom Blei chemisch unterscheiden läßt, ein um bereits 5,6 Einheiten größeres Atomgewicht als das Blei hat, dagegen das vom Blei chemisch ununterscheidbare *RaD* nur ein von dem des Bleies um 3,1 Einheiten verschiedenes Atomgewicht besitzt; noch weniger läßt sich eine chemische Unterscheidung des *RaG* und des Bleies erwarten, deren Atomgewichte, wenn sie sich überhaupt, so nur um weniger als 1 Einheit unterscheiden.

Die elektrochemischen Eigenschaften der Radiometalle, die an einer anderen Stelle besprochen werden, sprechen dafür, daß das *RaA* in die zweite Gruppe gehört, und die wismutähnlichen RaC_2 bzw. *ThD* und *AktD* in die fünfte. Über die chemische Natur des *RaE* bzw. *RaF*, die beide zweiwertige Ionen in Lösung schicken, sind Versuche im Gange, die zu entscheiden haben, ob die betreffenden Substanzen tatsächlich in die dritte bzw. zweite Gruppe gehören, wie es das obige Schema verlangt.

Die α- und β-Umwandlungen hätten demnach, soweit entscheidbar, polare Folgen für das zurückbleibende Atom; in dem vor den Emanationen liegenden Teil der Umwandlungsreihen bewirken die ersteren eine Erniedrigung der Valenz, die letzteren eine Erhöhung; die Emanationen und deren Abkömmlinge scheinen dagegen so zu zerfallen, daß jede β-Strahlenumwandlung eine Erniedrigung der Valenzzahl um eine Einheit hervorruft, die α-Umwandlung dagegen eine Erhöhung der Valenzzahl um zwei Einheiten bewirkt.

So ist ein bemerkenswerter Zusammenhang zwischen der Änderung im inneren Bau des Atoms, wie sie der radioaktive Zerfall hervorruft, und dem Verhalten des Atoms nach außen, das sich im chemischen Verhalten des letzteren äußert, vorhanden. Es läßt sich dieser Zusammenhang noch weiter verfolgen und zeigen, daß die α-Strahlenumwandlung dieselben Folgen für das Atom mit sich zieht, wie etwa die Reduktion eines mehrwertigen metallischen Ions, z. B. des Ferri- oder Stanniions zu Ferro- bzw. Stannoion. In beiden Fällen wächst der elektro-

positive Charaker nach der Abgabe der positiven Ladung, die allerdings im ersten Falle vom Innern des Atoms herrührt, im zweiten Falle auf dem Atom ihren Sitz hat. Jede α-Umwandlung ruft nämlich eine Vergrößerung des elektropositiven Charakters des zurückbleibenden Atoms hervor: das *UrX* ist elektropositiver als das *UrI*, das *Io* als das *UrII*, das *Ra* als das *Io*, das *RaB* als das *RaA*, das *RaD* vermutlich elektropositiver als das *RaC'*, und dasselbe gilt von der Umwandlungsreihe des Thoriums und des Aktiniums, wo das Mesothor *I* elektropositiver als das *Th*, das *ThX* elektropositiver als das Radiothor, das *ThB* als das *ThA*, das *ThD* als das ThC_1 usw. ist; die Emanationen bedürfen wegen ihrer Edelgasnatur einer besonderen Überlegung.

Im Sinne der Starkschen Valenztheorie[1]) ist die Elektropositivität eines Elements desto größer, je weiter seine Elektronen von der positiven Sphäre des Atoms entfernt sind. Wenn wir die Anziehungskraft des Valenzelektrons als die nach außen wirkende Komponente der elektrischen Kräfte der Elektronenringe des Atoms definieren, so haben wir zu schließen, daß diese Komponente durch die Abgabe der doppelten positiven Ladung bei der α-Strahlenumwandlung eine Vergrößerung erfährt, daß die Elektronen sich weiter von der positiven Sphäre des Atoms entfernen.

Es erklärt das auch die vom Verfasser[2]) gefundene Beziehung, daß von den Zerfallsprodukten der Emanationen die α-Strahlenprodukte, das *RaF*, *RaC*, *RaA* usw. sich leichter abscheiden lassen als die übrigen Produkte, das *RaB*, *RaD*, *RaE*, Blei usw., denn die letzteren Substanzen stellen Zerfallsprodukte einer α-Strahlenumwandlung dar, und sind deshalb unedler als ihre Muttersubstanzen. Daß das *Ra*, *AktX* und *ThX*, trotzdem daß sie α-Strahlenprodukte sind, sehr unedle Elemente darstellen, rührt davon her, daß ihre Muttersubstanz bereits ein α-strahlendes, also ein unedleres Zerfallsprodukt lieferndes Element ist. Die einzigen sehr elektropositiven α-Strahlenprodukte sind auch die einzigen α-Strahlenabkömmlinge α-strahlender Muttersubstanzen, nämlich die des Ioniums, Radiothors bzw. Radioaktiniums.

Zusammenfassung.

Aus der Geschwindigkeit, mit welcher ein Kation im großen Überschusse seines Anions diffundiert, läßt sich die Anzahl der Ladungen des Kations, und so dessen Wertigkeit ermitteln. Die Diffusionskonstante des Radiums, *ThX*, *AktX*, *UrX*, Thorium, Radiothor, Ionium, *ThB*, *ThC*, *RaD*, *RaE*, *RaF* wurde bestimmt und daraus die Wertigkeit dieser Elemente berechnet.

Der Vergleich der Beweglichkeit der Ionen im elektrischen Felde und deren Diffusionsgeschwindigkeit bildet eine Kontrolle der obigen Methode. Es wurde die Beweglichkeit der *Ra*, *ThX*, *AktX*, *ThB*, *ThC*, *RaC*, *RaD*, *RaE* und *RaF* Ionen bestimmt, und die Valenz dieser Elemente berechnet; die nach der zuerst erwähnten Methode berechneten Wertigkeiten wurden völlig bestätigt.

Die Nernstsche Theorie der Diffusion der Elektrolyte, die für einwertige Elektrolyte abgeleitet und bewiesen wurde, ist für jede Wertigkeit gültig.

Aus dem zwischen der Beweglichkeit des Ions und seiner Stelle im periodischen System vorhandenen Zusammenhange läßt sich die chemische Natur des *ThB*, *RaB* bzw. *AktB* angeben; die „*B*" senden einwertige Ionen in Lösung, sind jedoch keine Alkalimetalle, und ihre Stelle ist zwischen der des Bleis und des Thalliums zu suchen.

In allen verfolgbaren Fällen ist die Valenz des nach einer α-Strahlenumwandlung entstehenden Produkts um zwei Einheiten verschieden von der ihrer Muttersubstanz. Die Änderung der Valenz ist stets mit der Erhöhung des elektropositiven Charakters verbunden.

Die β-Strahlenumwandlung verändert die Valenz des zurückbleibenden Atoms im entgegengesetzten Sinne als die α-Strahlenumwandlung.

Eine α-Strahlenumwandlung hat dieselben chemischen Folgen auf das zurückbleibende Atom, wie die Reduktion eines mehrwertigen metallischen Kations auf das entstandene niedrigerwertige Kation; es werden in beiden Fällen positive Ladungen abgegeben, und der elektropositive Charakter steigt.

Herrn Professor Rutherford möchte ich herzlich für das fördernde Interesse danken, das er der vorliegenden Untersuchung entgegengebracht hat, wie auch für die Überlassung des wertvollen Versuchsmaterials.

Manchester, Oktober 1912.

(Eingegangen 15. Dezember 1912.)

1) Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 515, 1911.
2) Diese Zeitschr. **13**, 672, 1912.

Über die Diffusion des Urans.

Von G. v. Hevesy und L. v. Putnoky.

Boltwood[1]) fand, daß das Uran bei seiner Umwandlung zweimal so viele α-Teilchen aussendet als die übrigen Produkte der Uran-Radiumreihe, welche bekanntlich beim Zerfall pro Atom nur ein α-Teilchen emittieren. Diese Erscheinung kann entweder so erklärt werden, daß beim Zerfall jedes Uranatom gleichzeitig zwei α-Teilchen aussendet, oder daß zwischen dem Uran und dem Uran X ein weiteres langlebiges α-Strahlenprodukt vorhanden ist.

Nach den Ergebnissen von Marsden und Barratt[2]) werden die zwei α-Teilchen nicht gleichzeitig ausgesandt, ferner haben Geiger und Nuttall[3]) kürzlich festgestellt, daß das Uran zwei Gruppen von α-Strahlen aussendet, von welchen die eine eine um 4 mm längere Reichweite hat als die andere. Da die Reichweite der α-Strahlen eine charakteristische Eigenschaft eines Radioelements ist, so wurde durch Geiger und Nuttalls Versuche höchstwahrscheinlich gemacht, daß außer dem Uran I noch ein weiteres Element, das Uran II, in der Uranreihe vorhanden ist.

Die Geiger und Nuttallsche lineare Beziehung zwischen dem log der Reichweite und dem log der radioaktiven Konstante gestattet, aus der ersteren Größe die zweitgenannte zu berechnen und ergibt für die Halbwertzeit des Uran II 2×10^6 Jahre. Da die Periode von Uran I 5×10^9 Jahre beträgt, so folgt weiter, daß in 2500 Teilen käuflichen Urans ein Teil Uran II vorhanden ist, und daß dessen spezifische Aktivität das 1250fache der Uranaktivität beträgt. Eine Isolierung des Uran II würde demnach auch von großem praktischen Interesse sein.

In der vorangehenden Abhandlung wurde gezeigt, daß eine α-Umwandlung mit der Änderung der Valenz um zwei Einheiten verbunden ist. Es war daher von Interesse, zu versuchen, ob das $Ur\,II$ eine andere Valenz hat als das $Ur\,I$. Im letzteren Falle sollten $Ur\,I$ und $Ur\,II$ mit verschiedener Geschwindigkeit diffundieren und sich dadurch trennen lassen.

Wir ließen Uranylsalze, welche zweiwertige komplexe Ionen von der Formel UrO_2^{++} in Lösung senden, wie auch Uranosalze, die des vierwertigen Urans (Ur^{++++}), diffundieren und haben die einzelnen Schichten nach erfolgter Diffusion sowohl auf chemischem wie auf radioaktivem Wege untersucht. Ein Unterschied in der Diffusionsgeschwindigkeit des $Ur\,I$ und $Ur\,II$ sollte sich in der Verschiedenheit der auf den zwei verschiedenen Wegen berechneten Diffusionskonstanten zeigen.

1) Americ. Journ. of Science **25**, 269, 1908.
2) Proc. Phys. Soc. **23**, 367, 1911.
3) Phil. Mag. **23**, 439, 1912; **22**, 613, 1911.

Der benutzte Diffusionsapparat ist in der vorangehenden Abhandlung besprochen. Die chemische Analyse geschah durch Eindampfen der betreffenden Diffusionsschicht und Glühen des Uranoxyds erst an der Luft, dann im Wasserstoffstrom und durch Wägen des so erhaltenen UO_2. Das benutzte Uranylnitrat war vorher durch Kristallisation sorgfältig gereinigt worden. Das Uranosulfat stellten wir durch Reduktion des Uranylsalzes an einer Bleikathode dar, welche durch ein Diaphragma geschützt war; die Reduktion wurde in einem Kohlensäurestrom mit der Stromdichte von 0,15 Å. pro cm² ausgeführt. Die Diffusion des Uranosalzes geschah gleichfalls in einer Kohlensäureatmosphäre.

Die radioaktive Analyse geschah durch Vergleichen der Aktivität bekannter Mengen der aus verschiedenen Diffusionsschichten stammenden Uranproben; die letzteren wurden in fein pulverisiertem Zustande in die Oberfläche mattierter Glasscheiben eingerieben und die α-Aktivität der letzteren verglichen. Der Uranoxydgehalt der Glasplatte pro cm² war stets geringer als $^1/_3$ mg; bei der Anwendung dickerer Schichten machte sich bereits die Absorption der α-Strahlen durch das Uransalz bemerkbar.

Ermittelt wurde:

a) Die Diffusionsgeschwindigkeit der $UO_2(NO_3)_2$, aus einer $^1/_5$ molarer Uranylnitrat- und einer 8fach molaren Salpetersäurelösung, in 8 mol. HNO_3.

Wir erhielten für die Diff.-Konst. berechnet aus den chemischen Analysen, bei 18°:

$$0{,}442 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1},$$

aus dem Vergleich der Aktivitäten:

$$0{,}438 \pm 0{,}005 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}.$$

Dieser Versuch stellt eine Diffusion des UO_2^{++} in überschüssigen Anionen (NO_3) dar, bei welcher sich, wie in der vorangehenden Abhandlung ausgeführt, Unterschiede in der Natur der wandernden Kationen viel mehr geltend machen als bei der Diffusion in Wasser, wo die Geschwindigkeit, im Gegensatz zum ersten Falle, in gleichem Maße von der Beweglichkeit beider Ionen abhängt.

b) Die Diffusionsgeschwindigkeit $^1/_5$ molarer $UO_2(NO_3)_1$ in Wasser.

Diff.-Konst. berechnet aus den chemischen Analysen, bei 18°:

$$0{,}576 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1},$$

aus dem Vergleich der Aktivitäten:

$$0{,}581 \pm 0{,}006 \text{ cm}^2 \text{ Tag}^{-1}.$$

c) Die Diffusionsgeschwindigkeit $^1/_6$ molarer $Ur(SO_4)_2$ in Wasser.

Diff.-Konst. berechnet aus den chemischen Analysen, bei 18°:

$$0{,}480\ \mathrm{cm}^2\ \mathrm{Tag}^{-1},$$

aus dem Vergleich der Aktivitäten:

$$0{,}480 \pm 0{,}004\ \mathrm{cm}^2\ \mathrm{Tag}^{-1}.$$

Die Versuchsdauer schwankte zwischen 2 und 8 Tagen.

Wie aus den obigen Zahlen ersichtlich, ist kein, den Versuchsfehler von ±1 Proz. überschreitender, Unterschied zwischen der aus der chemischen und der radioaktiven Analyse berechneten Diffusionskonstante vorhanden; im Falle der Änderung der Valenz mit zwei Einheiten sollten die auf den zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Werte der Diffusionskonstanten einen Unterschied von etwa 30 Proz. zeigen.

Die Tatsache, daß die Diffusionskonstante der vierwertigen Uranosalze nur mit etwa 20 Proz. geringer als die der zweiwertigen Uranylsalze ist, ist nur scheinbar mit den Ausführungen der vorangehenden Abhandlung in Widerspruch.

Im vorliegenden Falle findet nämlich die Diffusion nicht im überschüssigen Anion statt und aus einer verhältnismäßig konzentrierten Lösung ($^1/_6$ molar.), wo die Dissoziation des $Ur(SO_4)_2$ in seine vierwertigen Ionen keine völlige ist und wir eine entsprechend höhere Diffusionskonstante zu erwarten haben.

Die Beantwortung der Frage, wie weit das negative Ergebnis unserer Versuche im Widerspruche mit der in der vorangehenden Abhandlung gefundenen Gesetzmäßigkeit — zwischen der Änderung der Valenz und der Abgabe von α-Teilchen — steht, stößt auf große Schwierigkeiten: denn die Existenz des *Ur II* — obzwar durch die Versuche Geiger und Nuttalls[1]) sehr wahrscheinlich gemacht — ist nicht endgültig bewiesen, ferner läßt sich seine Stelle in der Uranreihe nicht mit Sicherheit feststellen. Es könnte die letztere ebenso zwischen dem *Ur I* und dem *Ur X*, wie zwischen dem letzteren und dem Ionium liegen, die äußerst lange Lebensdauer des *Ur II* ließ eine experimentelle Entscheidung kaum zu. Die Tatsache, daß Soddy das Wachsen des Ioniums aus dem *Ur X* nicht nachweisen konnte, würde eher für die zuletzt genannte Möglichkeit sprechen; es wäre dann das *Ur I* sechswertig, das *Ur X* vierwertig, das *Ur II* gleichfalls sechswertig und so die Umwandlung des *Ur I* in *Ur X*, wie die des *Ur X* in Ionium würde mit der Änderung der Valenz, um zwei Einheiten, verbunden sein. Wie man sich durch die Betrachtung der chemischen Eigenschaften der Radioelemente leicht überzeugt, hat jedes Glied der Umwandlungsreihen chemische Eigenschaften, welche sich von denen des vorangehenden Elementes wesentlich unterscheiden, nur das *UrX* und das Ionium, welche im üblichen Umwandlungsschema des Urans nebeneinander stehen und trotzdem den gleichen chemischen Charakter zeigen, ferner das *UrI* und das *UrII* scheinen dem obigen Gesetze nicht zu unterliegen. Nimmt man jedoch das *UrX* als das Zerfallsprodukt des *UrI* und als die Muttersubstanz von *UrII* an, so lautet das Umwandlungsschema:

$$\underset{6}{UrI} \xrightarrow{\alpha} \underset{4}{UrX} \xrightarrow{\beta} \underset{6}{UrII} \xrightarrow{\alpha} \underset{4}{Io} \xrightarrow{\alpha} \underset{2}{Ra}$$

und es fallen die beiden und alleinigen Ausnahmen vom obigen Gesetz fort.

Das obige empirisch gefundene Gesetz findet seine Erklärung in der folgenden Überlegung: Wir sahen in der vorangehenden Abhandlung, daß eine enge Beziehung zwischen den Geschehnissen innerhalb des Atoms und der Änderung der Eigenschaften, welche das Atom nach außen zu zeigt, d. h. zwischen der Änderung seiner chemischen Eigenschaften, besteht; leidet der elektrische Bau, z. B. des Uran *I*-Atoms, eine einseitige innere Änderung, etwa durch den Verlust eines α-Teilchens, so müssen sich auch die äußeren, die chemischen Eigenschaften des zurückgebliebenen *UrX*-Atoms wesentlich von denen der Muttersubstanz unterscheiden; nur nachdem das *UrX*-Atom eine weitere polare Änderung, diesmal den Verlust eines β-Teilchens, erlitten hat, kann sich eine Art Status-quo-Zustand einstellen und das entstandene *UrII* einen sehr ähnlichen chemischen Charakter wie das *UrI* zeigen.

Dieselbe Erscheinung treffen wir wieder beim Zerfall des Thoriums, wo das Mesothor *I*, das aus dem erstgenannten nach der Abgabe eines α-Teilchens entstanden ist, einen wesentlich verschiedenen chemischen Charakter zeigt als seine Muttersubstanz. Nachdem jedoch das inzwischen Mesothor *II* gewordene Atom eine, die Wirkung der α-Änderung kompensierende β-Umwandlung erlitten hat und in Radiothor überging, zeigt es wieder das chemische Verhalten des Thoriums. Bekanntlich sind das Radiothor und das Thorium chemisch so nahe verwandte Substanzen, daß eine Trennung von beiden so weit noch nicht gelungen ist. (Als weiteres Beispiel dient die Ähnlichkeit des *RaA* und RaC_1 usw.) Den umgekehrten Fall finden wir beim *RaD*-Atom, das zuerst eine einseitige innere und eine entsprechende äußere Änderung durch den Verlust eines β-Teilchens erfährt und erst nachdem das

[1]) l. c.

RaF eine die Wirkung der β-Strahlen-Änderung kompensierende α-Strahlen-Umwandlung erlitten hat und in *RaG* (Blei) überging, zeigt der Atomrest wieder den *RaD*-Charakter. Bekanntlich haben *RaD* und Blei denselben Charakter und auch diese Substanzen konnten bis jetzt nicht getrennt werden, ebenso wie das *UrX* und das Ionium, das Mesothor *I* und das Thorium *X* sich nicht trennen ließen.

Wir haben auch das *UrI* elektrolytisch durch Abscheidung des Uranoxyds bei verschiedenen Elektrodenpotentialen von *UrII* zu trennen gesucht. Unsere Versuche ergaben ein gänzlich negatives Resultat, wie ja auch die Versuche von Boltwood und Soddy, die zwei Elemente chemisch zu trennen, erfolglos geblieben sind.

Zusammenfassung.

Für die Existenz des Uran *II* lassen sich keine chemischen Beweise erbringen; durch Diffusion ließen sich die beiden nicht trennen.

Ist das Uran *II* ein von Uran *I* verschiedenes Element — was Marsden und Barratts, ferner Geiger und Nuttalls Ergebnisse sehr wahrscheinlich machen —, so hat das Uran *II* dieselbe Wertigkeit wie das Uran *I* und auch äußerst verwandte chemische Eigenschaften.

Verschiedene Gründe sprechen für die Wahrscheinlichkeit, daß das Umwandlungsschema des Urans folgendermaßen lautet:

$$UrI \overset{\alpha}{\rightarrow} UrX \overset{\beta}{\rightarrow} UrII \overset{\alpha}{\rightarrow} Io \overset{\alpha}{\rightarrow} Ra.$$

Manchester, Physikalisches Institut der Viktoria-Universität, Ende Oktober 1912.

(Eingegangen 15. Dezember 1912.)

Über die Verteilung der Eigenschwingungen von Punktgittern.

Von M. Born und Th. v. Kármán.

In der neueren Theorie der spezifischen Wärme fester Körper ist die Frage nach der Art und Verteilung der Eigenschwingungen von Punktgittern von Wichtigkeit geworden. Diese Frage ist gleichzeitig von Herrn Debye[1]) und uns[2]) in Angriff genommen worden, aber in ganz verschiedener Weise. Herr Debye ersetzt nämlich das Punktgitter durch ein Kontinuum und die endlich vielen Eigenschwingungen des Gitters durch ebenso viele aus der unendlichen Reihe der Eigenschwingungen des Kontinuums. Wir haben dagegen das endliche Punktgitter in ganz anderer Weise approximiert, nämlich durch ein unendliches Punktgitter, das überall von derselben Beschaffenheit ist wie das gegebene endliche. Wir haben diesen Gedanken seinerzeit für Gitter von regulärer Struktur durchgeführt und sind dabei zu einem sehr einfachen Ausdruck für die Verteilung der elastischen Eigenfrequenzen über das Spektrum gelangt, den wir damals ohne Beweis angaben. Es hat sich aber gezeigt, daß derselbe Satz viel allgemeiner gilt; er bleibt ganz unverändert bestehen für die allgemeinsten Punktgitter von beliebiger Symmetrie.

Im folgenden wollen wir einen Beweis dieses Satzes mitteilen, der uns nicht nur einfacher zu sein scheint, wie die Debyeschen Betrachtungen, sondern auch das Wesen der vorliegenden Gesetzmäßigkeit besser aufhellt. Die Berechnung der Eigenschwingungen eines Kontinuums gelingt nämlich nur in einfachen Spezialfällen; Herr Debye beschränkt sich auf den Fall der isotropen Kugel mit der Randbedingung verschwindender Verrückungen, und auch hier gelangt man nicht ohne umständliche Rechnungen zum Ziele. Unsere Betrachtungen erfordern nur die sinngemäße Übertragung eines aus der Algebra, Geometrie und der elementaren Mechanik wohlbekannten Prozesses, der Einführung von Normalkoordinaten, auf ein System von unendlich vielen Freiheitsgraden. In welcher Weise unsere Verteilungsformel auf die Theorie der spezifischen Wärmen anzuwenden ist, haben wir anderen Ortes gezeigt[1]).

Wir denken uns einen Kristall gemäß der Bravaisschen Theorie[2]) aufgebaut aus einer gitterförmigen Anordnung von Massenpunkten; ihre Anzahl sei N_g. Wir führen drei im allgemeinen schiefwinklige Achsen x, y, z ein; auf jeder von diesen bestimmen wir einen Einheitsabstand a, b, c. Nun gibt es zwei Arten von Raumgittern. Bei der ersten Art befindet sich in jeder Achsenrichtung zu jedem Massenpunkte ein benachbarter im Abstande a bzw. b und c, so daß die Koordinaten des mit den Indizes l, m, n versehenen Massenpunkts gleich al, bm, cn sind. Die zweite Art von Raumgittern kann man immer dadurch entstanden denken, daß man von einem Raumgitter der ersten Art nicht alle Punkte, sondern nur jeden zweiten Punkt längs der zu den Achsen parallelen Geraden mit Masse belegt. Man überlegt sich sehr leicht, daß dabei die Gleichberechtigung der Massenpunkte — das wesentliche Merkmal der Raumgitter — erhalten bleibt, wenn längs zwei benachbarten Parallelen zu einer Achse jedesmal ein Massenpunkt einer

1) Ann. d. Phys. (4), **39**, 789, 1912.
2) Diese Zeitschr. **13**, 297, 1912.

1) Diese Zeitschr. **14**, 15, 1913.
2) Vgl. etwa W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, § 59—62.

Lücke gegenübersteht. Sind alle Massenpunkte gleich, so genügt demnach die Betrachtung von Raumgittern der ersten Art, und man erhält dann die Gesetze für die Gitter zweiter Art, indem man alle auf die Lücken bezüglichen Größen (Massen, Kräfte usw.) gleich Null setzt. Wir wollen uns hier auf den Fall gleicher Massen beschränken.

Bei kleinen Verschiebungen der Massenpunkte wird angenommen, daß die Kraft, die auf einen Massenpunkt wirkt, linear durch die Verschiebungen der übrigen ausgedrückt werden kann.

Sind $u_{l,m,n}$, $v_{l,m,n}$, $w_{l,m,n}$ die Verschiebungskomponenten des l, m, nten Punktes längs der Achsen, so erfährt dieser eine Kraft mit den Komponenten

$$\left.\begin{aligned} X_{l,m,n} &= -\sum_{\lambda,\mu,\nu}\left(a^{(1)}_{l-\lambda,m-\mu,n-\nu}u_{\lambda,\mu,\nu} + b^{(3)}_{l-\lambda,m-\mu,n-\nu}v_{\lambda,\mu,\nu} + b^{(2)}_{l-\lambda,m-\mu,n-\nu}w_{\lambda,\mu,\nu}\right),\\ Y_{l,m,n} &= -\sum_{\lambda,\mu,\nu}\left(b^{(3)}_{l-\lambda,m-\mu,n-\nu}u_{\lambda,\mu,\nu} + a^{(2)}_{l-\lambda,m-\mu,n-\nu}v_{\lambda,\mu,\nu} + b^{(1)}_{l-\lambda,m-\mu,n-\nu}w_{\lambda,\mu,\nu}\right),\\ Z_{l,m,n} &= -\sum_{\lambda,\mu,\nu}\left(b^{(2)}_{l-\lambda,m-\mu,n-\nu}u_{\lambda,\mu,\nu} + b^{(1)}_{l-\lambda,m-\mu,n-\nu}v_{\lambda,\mu,\nu} + a^{(3)}_{l-\lambda,m-\mu,n-\nu}w_{\lambda,\mu,\nu}\right), \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

wo die Summationen über alle Raumgitterpunkte zu erstrecken sind. Zur Erläuterung fügen wir folgendes hinzu: Daß die Wirkung des Punktes (λ, μ, ν) auf den Punkt (l, m, n) nur von der relativen Lage abhängt, ist dadurch zum Ausdruck gebracht, daß die Koeffizienten in den Gleichungen (1) nur von den Differenzen $l-\lambda$, $m-\mu$, $n-\nu$ abhängen. Aus der Gleichberechtigung der Punkte folgt ebenfalls, daß

$$a^{(k)}_{l,m,n} = a^{(k)}_{-l,-m,-n}, \quad b^{(k)}_{l,m,n} = b^{(k)}_{-l,-m,-n} \quad (2)$$

ist. Die Symmetrie des Schemas der Koeffizienten

$$\begin{pmatrix} a^{(1)}_{l,m,n} & b^{(3)}_{l,m,n} & b^{(2)}_{l,m,n} \\ b^{(3)}_{l,m,n} & a^{(2)}_{l,m,n} & b^{(1)}_{l,m,n} \\ b^{(2)}_{l,m,n} & b^{(1)}_{l,m,n} & a^{(3)}_{l,m,n} \end{pmatrix}$$

ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß eine potentielle Energie existiert, die als quadratische Form der Verschiebungen erscheint.

Alle diese Voraussetzungen treffen bei den üblichen Vorstellungen vom Aufbau der Kristalle offenbar zu.

Man erhält die Schwingungsgleichungen des Raumgitters, indem man die Kraftkomponenten $X_{l,m,n}$, $Y_{l,m,n}$, $Z_{l,m,n}$ durch

$$m\frac{d^2 u_{l,m,n}}{dt^2}, \quad m\frac{d^2 v_{l,m,n}}{dt^2}, \quad m\frac{d^2 w_{l,m,n}}{dt^2}$$

ersetzt.

Das so gebildete Gleichungssystem bestimmt mit den Randbedingungen vollständig die Schwingungen des Gitters. Diese Schwingungen genügen aber nicht der Forderung der Unabhängigkeit, die die Voraussetzung zur Anwendung der Planckschen Formel in der Theorie der spezifischen Wärmen bildet. Daher entsteht die Aufgabe, die $3\,N_g$ unabhängigen Normalschwingungen des Systems aufzusuchen. Dies erreicht man bekanntlich dadurch, daß man Lage und Bewegungszustand des Systems durch Normalkoordinaten ausdrückt, in denen sowohl die kinetische als die potentielle Energie sich als Summe von Quadraten darstellen, deren jedes nur eine Normalkoordinate enthält. Jeder Normalkoordinate entspricht eine Eigenfrequenz, und die $3\,N_g$ Eigenfrequenzen bilden das elastische Spektrum des Systems, welches, wie wir in der ersten Arbeit gezeigt haben, eine endliche Strecke von 0 bis $\nu_{\max}$ der ν-Achse bedeckt, und zwar natürlich um so dichter, je größer die Gesamtzahl der Moleküle des Körpers ist.

Unsere Aufgabe besteht darin, die Anzahl der auf ein Intervall $\Delta\nu$ fallenden Eigenfrequenzen als Funktion von ν zu bestimmen, unter der Voraussetzung, daß die Gesamtzahl der Moleküle außerordentlich groß ist.

Die Aufstellung der Normalkoordinaten knüpft am besten an die Betrachtung der kinetischen und potentiellen Energie an.

Die kinetische Energie ist

$$T = \frac{m}{2}\sum_{l,m,n}\left(\dot{u}^2_{l,m,n} + \dot{v}^2_{l,m,n} + \dot{w}^2_{l,m,n}\right). \quad (3)$$

Die potentielle Energie drückt sich bekanntlich durch die Deformationsarbeit so aus:

$$\left.\begin{aligned} V = -\frac{1}{2}\sum_{l,m,n}\left(X_{l,m,n}u_{l,m,n} + Y_{l,m,n}v_{l,m,n} +\right.\\ \left. + Z_{l,m,n}w_{l,m,n}\right). \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Setzt man hier die Ausdrücke (1) für die Kräfte ein, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} V = \frac{1}{2}\sum_{l,m,n}\sum_{\lambda,\mu,\nu}\Big\{ & u_{l,m,n}\left(a^{(1)}_{l-\lambda,m-\mu,n-\nu}u_{\lambda,\mu,\nu} + b^{(3)}_{l-\lambda,m-\mu,n-\nu}v_{\lambda,\mu,\nu} + b^{(2)}_{l-\lambda,m-\mu,n-\nu}w_{\lambda,\mu,\nu}\right)\\ & + v_{l,m,n}\left(b^{(3)}_{l-\lambda,m-\mu,n-\nu}u_{\lambda,\mu,\nu} + a^{(2)}_{l-\lambda,m-\mu,n-\nu}v_{\lambda,\mu,\nu} + b^{(1)}_{l-\lambda,m-\mu,n-\nu}w_{\lambda,\mu,\nu}\right)\\ & + w_{l,m,n}\left(b^{(2)}_{l-\lambda,m-\mu,n-\nu}u_{\lambda,\mu,\nu} + b^{(1)}_{l-\lambda,m-\mu,n-\nu}v_{\lambda,\mu,\nu} + a^{(3)}_{l-\lambda,m-\mu,n-\nu}w_{\lambda,\mu,\nu}\right)\Big\}. \end{aligned}\right\} \quad (4')$$

Die Summationen nach l, m, n und nach λ, μ, ν sind jedesmal über alle Moleküle des Systems zu erstrecken.

Die kinetische Energie T tritt hier in (3) bereits als Quadratsumme auf, dagegen ist die potentielle V in (4′) eine sehr allgemeine quadratische Form der Verrückungen.

Die großen mathematischen Schwierigkeiten, die sich einer strengen Behandlung eines Systems von endlich vielen Molekülen unter Berücksichtigung der Grenzbedingungen entgegenstellen, kann man dadurch umgehen, daß man das endliche System durch ein unendliches[1]) ersetzt. Infolge der ungeheuren Anzahl der Moleküle im cm^3 muß man dabei zu einer guten Annäherung gelangen; denn es ist klar, daß für die große Mehrzahl der Eigenschwingungen, nämlich die von hoher Schwingungszahl oder kurzer Wellenlänge, die Dimensionen des Körpers und die Grenzbedingungen keine Rolle spielen. Andererseits gewinnt man den Vorteil, die wohl ausgebildeten Methoden zur Transformation von quadratischen Formen von unendlich vielen Veränderlichen heranziehen zu können.

Wir werden daher im folgenden die in T und V vorkommenden Summen bezüglich aller Indizes von $-\infty$ bis $+\infty$ erstreckt denken. Dabei werden sie für beliebige Wertsysteme der $u_{l,m,n}$, $v_{l,m,n}$, $w_{l,m,n}$ gar nicht konvergent sein; alle Gleichungen sind dann nur als formale Identitäten aufzufassen, d. h. als Beziehungen zwischen den Koeffizienten entsprechender Glieder auf beiden Seiten der Gleichung. Dagegen wird man verlangen, daß, sobald die kinetische Energie für ein System von Verschiebungen einen endlichen Wert hat, dasselbe auch für die potentielle gilt. Es muß also für alle Wertsysteme der Verschiebungen, deren Quadratsumme konvergiert, auch die quadratische Form V endliche Werte annehmen. Letzteres verlangt, daß die Koeffizienten $a^{(k)}_{l,m,n}$, $b^{(k)}_{l,m,n}$ mit wachsenden Indizes hinreichend schnell gegen Null konvergieren, und das ist in der Natur sicher erfüllt, weil bekanntlich die molekularen Kohäsionskräfte außerordentlich schnell mit der Entfernung abnehmen.

1) Die Theorie der quadratischen Formen von unendlich vielen Veränderlichen, die von Hilbert begonnen und von seinen Schülern fortgesetzt worden ist, ermöglicht die strenge Behandlung unseres Problems, ein mechanisches System von unendlich vielen Freiheitsgraden auf Normalkoordinaten zu transformieren. Jedoch ist es für unsere Zwecke keineswegs notwendig, die allgemeine Theorie heranzuziehen, vielmehr kann man in unserem Falle alles durch direkte Rechnung beweisen. Das beruht darauf, daß unsere quadratischen Formen unter eine spezielle Klasse fallen, die von Herrn Toeplitz entdeckt und eingehend untersucht worden ist; das Koeffizientenschema einer solchen Toeplitzschen „L-Form" kann man als das einer mehrdimensionalen unendlichen Zyklante auffassen (O. Toeplitz, Math. Ann. **70**, 351, 1911), was genau dem physikalischen Bilde von der Gleichberechtigung der Moleküle im Gitter entspricht. Aus der Toeplitzschen Theorie läßt sich ableiten, daß das endliche System, ohne Rücksicht auf die Randbedingungen, bezüglich der Art und Verteilung der Eigenschwingungen approximativ mit dem unendlichen Systeme übereinstimmt.

Die Eigenschwingungen unseres Molekularsystems werden nun, sobald wir das endliche System durch das unendliche annähern, durch die Lösungen des unendlichen Gleichungssystems (1) gegeben, wenn in diesem

$$X_{l,m,n} = -\nu^2 m u_{l,m,n}, \quad Y_{l,m,n} = -\nu^2 m v_{l,m,n}, \quad Z_{l,m,n} = -\nu^2 m w_{l,m,n}$$

eingetragen wird. Wir setzen die Lösungen an in der Form von ebenen Wellen, einer Kosinuswelle

$$\left.\begin{aligned} u_{l,m,n} = u' \cos\omega, \quad v_{l,m,n} = v' \cos\omega, \\ w_{l,m,n} = w' \cos\omega \end{aligned}\right\} \quad (5')$$

und einer Sinuswelle

$$\left.\begin{aligned} u_{l,m,n} = u'' \sin\omega, \quad v_{l,m,n} = v'' \sin\omega, \\ w_{l,m,n} = w'' \sin\omega. \end{aligned}\right\} \quad (5'')$$

ω gibt die Phase an, mit der die Welle den Gitterpunkt l, m, n erreicht. Nennt man die Phasendifferenzen zweier Nachbarpunkte in den Achsenrichtungen φ, ψ, χ, so ist offenbar

$$\omega = \omega_{l,m,n} = l\varphi + m\psi + n\chi. \quad (6)$$

Die drei Zahlen φ, ψ, χ bestimmen dann die Orientierung der Wellenebene (Ebene gleicher Phase) und den Abstand zweier benachbarter Wellenebenen derselben Phase. Gehen wir mit diesem Ansatz in die Gleichungen (1) ein, so sieht man, daß er tatsächlich Lösungssysteme liefert, wenn die Größen u', v', w' bzw. u'', v'', w'' den drei linearen Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} uA_1 + vB_3 + wB_2 = pu, \\ uB_3 + vA_2 + wB_1 = pv, \\ uB_2 + vB_1 + wA_3 = pw, \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

genügen; dabei haben wir zur Abkürzung

$$p = m\nu^2,$$

$$A_k = \sum_{\lambda,\mu,\nu=-\infty}^{+\infty} a^{(k)}_{\lambda,\mu,\nu} e^{i\omega_{\lambda,\mu,\nu}} = 2\sum_{\lambda,\mu,\nu=0}^{\infty} a^{(k)}_{\lambda,\mu,\nu} \cos\omega_{\lambda,\mu,\nu},$$

$$B_k = \sum_{\lambda,\mu,\nu=-\infty}^{+\infty} b^{(k)}_{\lambda,\mu,\nu} e^{i\omega_{\lambda,\mu,\nu}} = 2\sum_{\lambda,\mu,\nu=0}^{\infty} b^{(k)}_{\lambda,\mu,\nu} \cos\omega_{\lambda,\mu,\nu} \quad (8)$$

gesetzt. Diese Summen, welche A_k und B_k als Funktionen der φ, ψ, χ darstellen, konvergieren unter den über V gemachten Annahmen. Die drei homogenen linearen Gleichungen (6) haben nur dann Lösungen, wenn ihre Determinante

$$\begin{vmatrix} A_1 - p & B_3 & B_2 \\ B_3 & A_2 - p & B_1 \\ B_2 & B_1 & A_3 - p \end{vmatrix} = 0 \qquad (9)$$

ist. Dieses ist eine kubische Gleichung für p, deren drei Wurzeln wir mit

$$p_1, \; p_2, \; p_3 \qquad (10)$$

bezeichnen (den Fall zusammenfallender Wurzeln schließen wir aus); die p_1, p_2, p_3 als Funktionen von φ, ψ, χ bilden das Spektrum, wobei diese offenbar von $-\pi$ bis $+\pi$ zu variieren haben, damit man alle möglichen Frequenzen sicher erhält. Die drei zugehörigen Lösungssysteme der Gleichungen (7) bezeichnen wir mit

$$\left.\begin{array}{ll} p_1: & u_1, \; v_1, \; w_1 \\ p_2: & u_2, \; v_2, \; w_2 \\ p_3: & u_2, \; v_3, \; w_3 \end{array}\right\} \qquad (11)$$

und dementsprechend erhalten wir die folgenden 6 Systeme von Eigenfunktionen:

$$\left.\begin{array}{ll} p_1 \begin{cases} u_1 \cos\omega, & v_1 \cos\omega, \quad w_1 \cos\omega, \\ u_1 \sin\omega, & v_1 \sin\omega, \quad w_1 \sin\omega, \end{cases} \\ p_2 \begin{cases} u_2 \cos\omega, & v_2 \cos\omega, \quad w_2 \cos\omega, \\ u_2 \sin\omega, & v_2 \sin\omega, \quad w_2 \sin\omega, \end{cases} \\ p_3 \begin{cases} u_3 \cos\omega, & v_3 \cos\omega, \quad w_3 \cos\omega, \\ u_3 \sin\omega, & v_3 \sin\omega, \quad w_3 \sin\omega, \end{cases} \end{array}\right\} \qquad (12)$$

von denen je zwei zu einem Eigenwert gehören; dabei muß bemerkt werden, daß durch die linearen Gleichungen (4) jedes der drei Größensysteme u_k, v_k, w_k natürlich nur bis auf einen willkürlichen Faktor bestimmt ist, der noch von φ, ψ, χ abhängen kann.

Die Normalkoordinaten eines endlichen Systems findet man nun in bekannter Weise dadurch, daß man eine beliebige Verschiebung $u_{l,m,n}, v_{l,m,n}, w_{l,m,n}$ darstellt als eine Summe über alle Eigenfunktionen; die Koeffizienten P der Eigenfunktionen in dieser Summe sind dann als die Normalkoordinaten anzusehen. Wird nun kinetische und potentielle Energie durch diese neuen Koordinaten ausgedrückt, so enthalten beide infolge der Orthogonalität der Eigenfunktionen nur rein quadratische Glieder. Soll insbesondere in der kinetischen Energie die Summe der Quadrate der Geschwindigkeitskomponenten wieder in die Quadratsumme der Geschwindigkeitskomponenten übergehen, oder, was auf dasselbe herauskommt, die Beziehung

$$\Sigma(\dot{u}^2_{l,m,n} + \dot{v}^2_{l,m,n} + \dot{w}^2_{l,m,n}) = \Sigma(\dot{P}^2)$$

bestehen, so müssen die Eigenfunktionen so normiert werden, daß die Quadratsumme der zu jedem Eigenwert gehörigen Eigenfunktionen den Wert 1 hat.

In unserem Falle ersetzen wir die Eigenfunktionen des endlichen durch die des unendlichen Systems, halten aber natürlich diese Normierung fest. Dann geben z. B. die zu p_1 gehörigen Eigenfunktionen des Schemas (12) folgende Bedingung:

$$\sum_{l,m,n}(u_1^2 + v_1^2 + w_1^2)(\cos^2\omega_{l,m,n} + \sin^2\omega_{l,m,n}) = 1,$$

wo die Summe über alle Gitterpunkte zu erstrecken ist; da deren Anzahl mit N_g bezeichnet worden ist, so erhält man offenbar

$$u_1^2 + v_1^2 + w_1^2 = \frac{1}{N_g}, \qquad (13')$$

und entsprechend

$$\left.\begin{array}{l} u_2^2 + v_2^2 + w_2^2 = \dfrac{1}{N_g}, \\ u_3^2 + v_3^2 + w_3^2 = \dfrac{1}{N_g}. \end{array}\right\} \qquad (13'')$$

Zwischen den Größen (11) bestehen außerdem die Orthogonalitätsbedingungen:

$$\left.\begin{array}{l} v_1 w_1 + v_2 w_2 + v_3 w_3 = 0, \\ w_1 u_1 + w_2 u_2 + w_3 u_3 = 0, \\ u_1 v_1 + u_2 v_2 + u_3 v_3 = 0, \end{array}\right\} \qquad (13''')$$

wie aus den Gleichungen (7) in bekannter Weise folgt. Zum ferneren Gebrauch wollen wir noch die Relationen

$$\left.\begin{array}{l} p_1 u_1^2 + p_2 u_2^2 + p_3 u_3^2 = \dfrac{A_1}{N_g}, \\ p_1 v_1^2 + p_2 v_2^2 + p_3 v_3^2 = \dfrac{A_2}{N_g}, \\ p_1 w_1^2 + p_2 w_2^2 + p_3 w_3^2 = \dfrac{A_3}{N_g}; \end{array}\right\} \qquad (14')$$

$$\left.\begin{array}{l} p_1 v_1 w_1 + p_2 v_2 w_2 + p_3 v_3 w_3 = \dfrac{B_1}{N_g}, \\ p_1 w_1 u_1 + p_2 w_2 u_2 + p_3 w_3 u_3 = \dfrac{B_2}{N_g}, \\ p_1 u_1 v_1 + p_2 u_2 v_2 + p_3 u_3 v_3 = \dfrac{B_3}{N_g}, \end{array}\right\} \qquad (14'')$$

hinzufügen, die sich unschwer aus (7) ergeben.

Die Normalkoordinaten P lassen sich nun gerade wie bei der Transformation gewöhnlicher quadratischer Formen als lineare Funktionen der ursprünglichen Koordinaten anschreiben, wobei die Koeffizienten die nach (13) normierten Eigenfunktionen (12) sind. Wir setzen demnach:

$$\begin{array}{l} P_k' = \sum\limits_{l,m,n}\{u_{l,m,n}(u_k \cos\omega) + v_{l,m,n}(v_k \cos\omega) + w_{l,m,n}(w_k \cos\omega)\}, \\ P_k'' = \sum\limits_{l,m,n}\{u_{l,m,n}(u_k \sin\omega) + v_{l,m,n}(v_k \sin\omega) + w_{l,m,n}(w_k \sin\omega)\}. \end{array} \quad (k = 1, 2, 3). \qquad (15)$$

Umgekehrt lassen sich auch die alten Koordinaten durch die neuen ausdrücken; ersetzen wir dabei das endliche System durch das unendliche, so werden die Summen sinngemäß in

Integrale übergehen, die über das ganze Spektrum zu erstrecken sind. Faßt man nämlich (15) als mehrfache Fourierreihen auf und bestimmt in gewöhnlicher Weise die Koeffizienten, so ergibt sich mit Rücksicht auf die Gleichungen (13):

$$\left.\begin{aligned} u_{l,m,n} &= \iiint \sum_{k=1}^{3} \{P_k'(u_k \cos\omega) + P_k''(u_k \sin\omega)\} N_g \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 d\varphi\, d\psi\, d\chi, \\ v_{l,m,n} &= \iiint \sum_{k=1}^{3} \{P_k'(v_k \cos\omega) + P_k''(v_k \sin\omega)\} N_g \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 d\varphi\, d\psi\, d\chi, \\ w_{l,m,n} &= \iiint \sum_{k=1}^{3} \{P_k'(w_k \cos\omega) + P_k''(w_k \sin\omega)\} N_g \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 d\varphi\, d\psi\, d\chi, \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

wobei die Integrationen für die Variabeln φ, ψ, χ von $-\pi$ bis $+\pi$ zu erstrecken sind.

Diese Darstellung läßt zuerst die Bedeutung der Normalkoordinaten klar erkennen. Würden wir eine einzige ebene Welle der Form (5′), (5″) haben, bei der die Phasendifferenzen der benachbarten Gitterpunkte φ, ψ, χ betragen, so würden die Verschiebungen gegeben sein durch die Ausdrücke

$$\begin{aligned} u_{l,m,n} &= P'(u \cos\omega) + P''(u \sin\omega), \\ v_{l,m,n} &= P'(v \cos\omega) + P''(v \sin\omega), \\ w_{l,m,n} &= P'(w \cos\omega) + P''(w \sin\omega), \end{aligned}$$

wo P' und P'' Amplitude und Phase bestimmen.

Nun gehören zu jedem Wertsystem φ, ψ, χ drei solche Wellen, und die allgemeinste Erregung ist eine Superposition aller möglichen Wellentripel, die man bei Variation von φ, ψ, χ erhält; dies entspricht genau der Integraldarstellung (16).

Es ist nun leicht zu zeigen, daß in den neuen Koordinaten P die potentielle und kinetische Energie sich als Quadratsummen darstellen. Dazu beweisen wir, daß die Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} T' = \frac{1}{2} \iiint \sum_{k=1}^{3} \Big\{ &\Big[\sum_{l,m,n} (\dot u_{l,m,n} u_k + \dot v_{l,m,n} v_k + \dot w_{l,m,n} w_k) \cos\omega_{l,m,n}\Big]^2 \\ &+ \Big[\sum_{l,m,n} (\dot u_{l,m,n} u_k + \dot v_{l,m,n} v_k + \dot w_{l,m,n} w_k) \sin\omega_{l,m,n}\Big]^2 \Big\} N_g \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 d\varphi\, d\psi\, d\chi, \\ V' = \frac{1}{2} \iiint \sum_{k=1}^{3} \Big\{ &\Big[\sum_{l,m,n} (u_{l,m,n} u_k + v_{l,m,n} v_k + w_{l,m,n} w_k) \cos\omega_{l,m,n}\Big]^2 p_k \\ &+ \Big[\sum_{l,m,n} (u_{l,m,n} u_k + v_{l,m,n} v_k + w_{l,m,n} w_k) \sin\omega_{l,m,n}\Big]^2 p_k \Big\} N_g \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 d\varphi\, d\psi\, d\chi \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

identisch sind mit den Ausdrücken (3) und (4′) der kinetischen und potentiellen Energie T und V.

Indem wir die Quadrate der Summen durch Doppelsummen ersetzen und die Integration gliedweise ausführen, erhalten wir:

$$\begin{aligned} T' = \frac{1}{2} \sum_{l,m,n} \sum_{\lambda,\mu,\nu} \Big\{ &\dot u_{l,m,n} \dot u_{\lambda,\mu,\nu} \iiint \sum_{k=1}^{3} u_k^2 \cdot \cos\omega_{l-\lambda,\, m-\mu,\, n-\nu} N_g \cdot \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 d\varphi\, d\psi\, d\chi + \cdots \\ &+ 2 \dot v_{l,m,n} \dot w_{\lambda,\mu,\nu} \iiint \sum_{k=1}^{3} v_k w_k \cdot \cos\omega_{l-\lambda,\, m-\mu,\, n-\nu} N_g \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 d\varphi\, d\psi\, d\chi + \cdots \Big\}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V' = \frac{1}{2} \sum_{l,m,n} \sum_{\lambda,\mu,\nu} \Big\{ &u_{l,m,n} u_{\lambda,\mu,\nu} \iiint \sum_{k=1}^{3} p_k u_k^2 \cdot \cos\omega_{l-\lambda,\, m-\mu,\, n-\nu} N_g \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 d\varphi\, d\psi\, d\chi + \cdots \\ &+ 2 v_{l,m,n} w_{\lambda,\mu,\nu} \iiint \sum_{k=1}^{3} p_k v_k w_k \cdot \cos\omega_{l-\lambda,\, m-\mu,\, n-\nu} N_g \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 d\varphi\, d\psi\, d\chi + \cdots \Big\}, \end{aligned}$$

wo an Stelle der Punkte je zwei entsprechende Glieder mit v^2 und w^2 bzw. mit wu und uv zu ergänzen sind.

Gebraucht man nun die Formeln (13), so erhält man zunächst für die Koeffizienten der Glieder mit $\dot{u}^2$, $\dot{v}^2$, $\dot{w}^2$ in T'

$$\iiint \cos \omega_{l-\lambda, m-\mu, n-\nu}\, d\varphi\, d\psi\, d\chi = \begin{cases} (2\pi)^3, \text{ wenn } l=\lambda,\ m=\mu,\ n=\nu, \\ 0 \text{ in allen anderen Fällen,} \end{cases}$$

während die Koeffizienten der übrigen Glieder vw, wu, uv verschwinden; es wird also $T' = T$.

Sodann betrachten wir die Koeffizienten der Form V'. Mit Hilfe der Formeln (14) werden die Koeffzienten der Glieder u^2, v^2, w^2:

$$\iiint A_k \cos \omega_{l-\lambda, m-\mu, n-\nu}\, d\varphi\, d\psi\, d\chi$$

$$= \sum_{\lambda', \mu', \nu'} a^{(k)}_{\lambda', \mu', \nu'} \iiint e^{i\omega_{\lambda', \mu', \nu'}} \cdot \frac{1}{2}\left(e^{i\omega_{l-\lambda, m-\mu, n-\nu}} + e^{-i\omega_{l-\lambda, m-\mu, n-\nu}}\right) d\varphi\, d\psi\, d\chi.$$

Setzen wir hierin

$$e^{i\varphi} = x, \quad e^{i\psi} = y, \quad e^{i\chi} = z$$

und erstrecken die Integration nach x über den Einheitskreis der komplexen x-Ebene, die nach y über den Einheitskreis der y-Ebene, die nach z über den Einheitskreis der z-Ebene, so geht obige Summe über in

$$-\sum_{\lambda', \mu', \nu'} a^{(k)}_{\lambda', \mu', \nu'} \frac{1}{2i} \iiint \{x^{\lambda'+l-\lambda-1} y^{\mu'+m-\mu-1} z^{\nu'+n-\nu-1} +$$

$$+ x^{\lambda'-l+\lambda-1} y^{\mu'-m+\mu-1} z^{\nu'-n+\nu-1}\}\, dx\, dy\, dz.$$

Da nun das über eine den Nullpunkt umschließende Kurve erstreckte Integral einer Potenz x^n gleich Null ist, außer für $n = -1$, wo es den Wert $2\pi i$ hat, so verschwinden alle Glieder obiger Summe, außer denen, wo die Exponenten sämtlich den Wert -1 haben; dann ist für das erste Integral

$$\lambda' = \lambda - l, \quad \mu' = \mu - m, \quad \nu' = \nu - n,$$

für das zweite

$$\lambda' = l - \lambda, \quad \mu' = m - \mu, \quad \nu' = n - \nu.$$

Daher reduziert sich die Summe auf

$$-\frac{1}{2i}(2i\pi)^3 (a^{(k)}_{\lambda-l, \mu-m, \nu-n} + a^{(k)}_{l-\lambda, m-\mu, n-\nu})$$

$$= (2\pi)^3 a^{(k)}_{l-\lambda, m-\mu, n-\nu}.$$

Ganz entsprechend ergibt sich für die Koeffizienten der Glieder vw, wu, uv:

$$\iiint B_k \cos \omega_{l-\lambda, m-\mu, n-\nu}\, d\varphi\, d\psi\, d\chi =$$

$$= (2\pi)^3 b^{(k)}_{l-\lambda, m-\mu, n-\nu}.$$

Setzt man das in den Ausdruck für V' ein, so sieht man, daß er mit V identisch wird; $q \cdot e \cdot d$.

Die Formeln (17) sind nun die gesuchte Darstellung der kinetischen und potentiellen Energie durch unabhängige Normalschwingungen. Denn vermöge der Formeln (15) lassen sie sich schreiben[1]):

$$\left.\begin{aligned} T &= \frac{m}{2} \iiint \sum_{k=1}^{3} (\dot{P}_k'^2 + \dot{P}_k''^2) N_g \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 d\varphi\, d\psi\, d\chi, \\ V &= \frac{1}{2} \iiint \sum_{k=1}^{3} (P_k'^2 + P_k''^2) p_k N_g \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 d\varphi\, d\psi\, d\chi. \end{aligned}\right\} \quad (17')$$

Da wir nun unsere Transformation so normiert haben, daß die Quadratsumme der Geschwindigkeiten in sich selbst übergeht, so kann man offenbar aus diesen Formeln die Anzahl der Eigenschwingungen ablesen, die in ein Element $\Delta\varphi\, \Delta\psi\, \Delta\chi$ fallen; wir nennen ein solches Element $\Delta\varphi\, \Delta\psi\, \Delta\chi$ einen Phasenbezirk. Man gelangt zu folgendem Satze:

Die Anzahl der Eigenschwingungen eines Gitters von N_g Molekülen, die in einen Phasenbezirk $\Delta\varphi\, \Delta\psi\, \Delta\chi$ fallen, beträgt

$$3 N_g \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \Delta\varphi\, \Delta\psi\, \Delta\chi, \quad (18)$$

d. h. in gleiche Phasenbezirke fallen gleich viel Eigenschwingungen.

In obiger Formel gehören nämlich zu jedem Integrationselement drei Paare von Normalkoor-

1) Diese Darstellung der quadratischen Formen T und V ist eine Verallgemeinerung der von Hilbert begründeten, von Hellinger durchgeführten Integraldarstellung der Formen mit kontinuierlichem Spektrum (D. Hilbert, Grundzüge einer allgemeinen Theorie der Integralgleichungen, 4. Mitteilung, Verh. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Kl., März 1904; E. Hellinger, Journ. f. d. reine u. angew. Math. [Crelle], Bd. 136, Heft 3/4). Es tritt hier an Stelle des eindimensionalen „Streckenspektrums" ein dreidimensionales Spektrum, dementsprechend an Stelle der einfachen Integrale dreifache.

dinaten, entsprechend drei Eigenschwingungen mit drei Frequenzen.

Handelt es sich speziell um einen Kristall von regulärer Symmetrie, so sind die drei Achsen des Punktgitters aufeinander senkrecht und die drei Einheitsabstände a, b, c sind gleich. In diesem Falle kann man den Phasenbezirk $\Delta\varphi\,\Delta\psi\,\Delta\chi$ in einfacher Weise durch die Wellenlänge λ und die Richtungskosinus p, q, r der Wellennormale der Eigenschwingungen ausdrücken. Denn es ist dann offenbar

$$\varphi = \frac{2\pi a}{\lambda} p, \quad \psi = \frac{2\pi a}{\lambda} q, \quad \chi = \frac{2\pi a}{\lambda} r, \tag{19}$$
$$p^2 + q^2 + r^2 = 1$$

zu setzen, und man erhält

$$\Delta\varphi\,\Delta\psi\,\Delta\chi = (2\pi a)^3 \frac{1}{\lambda^2} d\left(\frac{1}{\lambda}\right) d\omega, \tag{20}$$

wo $d\omega$ ein Element der Einheitskugel bedeutet. Daher kann man unseren Satz so formulieren:

Die Anzahl der Eigenschwingungstripel eines regulären Gitters von N_g Molekülen, die in einen Phasenbezirk fallen, beträgt

$$N_g a^3 \frac{1}{\lambda^2} d\left(\frac{1}{\lambda}\right) d\omega. \tag{21}$$

Hier kann man noch $N_g a^3$ durch das Volumen V ersetzen.

Will man die Dichte der Eigenschwingungen in der Skala der Frequenzen haben, so muß man das Dispersionsgesetz kennen. Dieses ist gegeben durch die Determinantengleichung (9); denn in dieser sind die A_k, B_k sechs bekannte Funktionen von φ, ψ, χ, d. h. von Wellenlänge und Wellenrichtung, und die drei Wurzeln p_1, p_2, p_3 der kubischen Gleichung liefern, da $p = m\nu^2$ gesetzt war, die drei zu einer Wellenlänge und Wellenrichtung gehörigen Frequenzen ν_1, ν_2, ν_3 als Funktionen von φ, ψ, χ. Sind diese gefunden, so hat man offenbar

$$d\nu_1\, d\nu_2\, d\nu_3 = \frac{\partial(\nu_1, \nu_2, \nu_3)}{\partial(\varphi, \psi, \chi)} d\varphi\, d\psi\, d\chi \tag{22}$$

und erhält somit den Satz:

Die Anzahl der in einen Frequenzenbezirk $\Delta\nu_1\,\Delta\nu_2\,\Delta\nu_3$ fallenden Eigenschwingungstripel ist:

$$N_g \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \frac{\partial(\varphi, \psi, \chi)}{\partial(\nu_1, \nu_2, \nu_3)} \Delta\nu_1\,\Delta\nu_2\,\Delta\nu_3. \tag{23}$$

Damit ist die Aufgabe, die Verteilung der Eigenschwingungen zu finden, auf ein rein rechnerisches Problem reduziert.

Für die Theorie der spezifischen Wärmen scheint vorläufig die strenge Ausführung dieser komplizierten Rechnungen nicht notwendig, vielmehr kommt man mit Näherungsverfahren aus, die am besten direkt an die Formel (21) anknüpfen, wie wir anderen Ortes gezeigt haben.

(Eingegangen 30. November 1912.)

Näherungslösungen von Problemen der Elastizitätstheorie.

Von H. Lorenz.

Die Elastizitätstheorie liefert für die Verschiebungen $\xi\eta\zeta$ eines Körperpunktes unter dem Einflusse der Spannungen drei partielle Differentialgleichungen zweiter Ordnung, deren strenge Integration bis jetzt nur in vereinzelten Fällen gelungen ist. Es liegt daher nahe, Näherungslösungen nach dem Vorgange von W. Ritz einfach aus einer Reihe von Funktionen der Koordinaten

$$F_1 F_2 \cdots \Phi_1 \Phi_2 \cdots \Psi_1 \Psi_2 \cdots,$$

welche die Grenzbedingungen des Problems für sich erfüllen, nach dem Schema

$$\left.\begin{aligned} \xi &= a_1 F_1 + a_2 F_2 + \cdots \\ \eta &= b_1 \Phi_1 + b_2 \Phi_2 + \cdots \\ \zeta &= c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

zu bilden, worin die Koeffizienten

$$a_1 a_2 \cdots b_1 b_2 \cdots c_1 c_2 \cdots$$

vorläufig statisch unbestimmte Größen darstellen. Berechnet man mit diesen Ausdrücken zunächst die Arbeiten L_i der inneren und L_a der äußeren Kräfte, so liefert deren Übereinstimmung

$$L_i = L_a \tag{2}$$

eine Bedingungsgleichung zwischen den Koeffizienten abc. Enthält die Näherungslösung nur einen solchen Koeffizienten, so wird er durch Gl. (2) eindeutig bestimmt, womit das Problem schon vollständig gelöst wäre[1]).

Im allgemeinen Falle mehrerer Koeffizienten abc dürfen wir vermöge der Gl. (2) einen derselben, z. B. a_1, durch sämtliche andere als gegeben ansehen. Diese Koeffizienten sind nur so zu wählen, daß die Formänderungsarbeit ein Minimum wird, woraus die Gleichungsgruppe

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial L_i}{\partial a_2} + \frac{\partial L_i}{\partial a_1}\frac{\partial a_1}{\partial a_2} = 0, \quad \frac{\partial L_a}{\partial a_2} + \frac{\partial L_a}{\partial a_1}\frac{\partial a_1}{\partial a_2} = 0 \\ &\frac{\partial L_i}{\partial a_3} + \frac{\partial L_i}{\partial a_1}\frac{\partial a_1}{\partial a_3} = 0, \quad \frac{\partial L_a}{\partial a_3} + \frac{\partial L_a}{\partial a_1}\frac{\partial a_1}{\partial a_3} = 0 \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\frac{\partial L_i}{\partial b_1} + \frac{\partial L_i}{\partial a_1}\frac{\partial a_1}{\partial b_1} = 0, \quad \frac{\partial L_a}{\partial b_1} + \frac{\partial L_a}{\partial a_1}\frac{\partial a_1}{\partial b_1} = 0 \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

1) Vgl. Lorenz, Die Biegung krummer Rohre. D. Zeitschr. **13**, 768, 1912.

resultiert. Eliminieren wir aus je zwei nebeneinander stehenden Formeln die Ableitungen

$$\frac{\partial a_1}{\partial a_2},\ \frac{\partial a_1}{\partial a_3} \cdots \frac{\partial a_1}{\partial b_1} \cdots \text{usw.},$$

so bleiben die Bedingungsgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial L_i}{\partial a_1}\frac{\partial L_a}{\partial a_2} - \frac{\partial L_i}{\partial a_2}\frac{\partial L_a}{\partial a_1} &= 0 \\ \frac{\partial L_i}{\partial a_1}\frac{\partial L_a}{\partial a_3} - \frac{\partial L_i}{\partial a_3}\frac{\partial L_a}{\partial a_1} &= 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \frac{\partial L_i}{\partial a_1}\frac{\partial L_a}{\partial b_1} - \frac{\partial L_i}{\partial b_1}\frac{\partial L_a}{\partial a_1} &= 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

übrig, deren Zahl im Verein mit (2) gerade zur Berechnung der Koeffizienten $a\,b\,c$ ausreicht. Da die innere Arbeit die Koeffizienten als Quadrate bzw. als Produkte miteinander enthält, die äußere Arbeit dagegen nur linear in den Koeffizienten ist, so sind die Gleichungen (4) sämtlich linear, wodurch jede Mehrdeutigkeit ausgeschlossen ist.

Um das Verfahren an einem einfachen Beispiele zu erläutern, betrachten wir einen einseitig horizontal eingespannten Balken, der am freien Ende die Last Q trägt. Ist ξ die Durchbiegung im Abstande z von der Einspannstelle, E der Elastizitätsmodul des Materials, so wird die innere Arbeit bei einem Trägheitsmomente Θ des Balkenquerschnitts

$$L_i = \frac{E\,\Theta}{2}\int_0^{z_0}\left(\frac{d^2\xi}{dz^2}\right)^2 dz, \qquad (5)$$

während die äußere Arbeit mit der Durchbiegung ξ_0 des freien Endes

$$L_a = \frac{Q}{2}\,\xi_0 \qquad (6)$$

ist. Schreiben wir nun gemäß Gl. (1)

$$\xi = a_1 z^2 + a_2 z^3, \qquad (7)$$

so folgt

$$\frac{d\xi}{dz} = 2a_1 z + 3a_2 z^2, \qquad (7\text{a})$$

wonach im Einklang mit der als Grenzbedingung anzusehenden Einspannung sowohl ξ als auch die Ableitung $d\xi : dz$ für $z = 0$ verschwinden. Weiter ist für das freie Ende

$$\xi_0 = a_1 z_0^2 + a_2 z_0^3 \qquad (7\text{b})$$

und schließlich

$$\frac{d^2\xi}{dz^2} = 2a_1 + 6a_2 z. \qquad (7\text{c})$$

Dieses liefert für die innere Arbeit (5) nach Ausführung der Integration

$$L_i = 2E\,\Theta\,(a_1^2 z_0 + 3a_1 a_2 z_0^2 + 3a_2^2 z_0^3) \qquad (5\text{a})$$

und für die äußere Arbeit

$$L_a = \frac{Q}{2}\,(a_1 z_0^2 + a_2 z_0^3), \qquad (6\text{a})$$

also

$$\frac{\partial L_i}{\partial a_1} = 2E\,\Theta\,(2a_1 z_0 + 3a_2 z_0^2) \qquad \frac{\partial L_a}{\partial a_1} = \frac{Q}{z}\,z_0^2$$

$$\frac{\partial L_i}{\partial a_2} = 2E\,\Theta\,(3a_1 z_0^2 + 6a_2 z_0^3) \qquad \frac{\partial L_a}{\partial a_2} = \frac{Q}{2}\,z_0^3.$$

Eingesetzt in die Gleichung

$$\frac{\partial L_i}{\partial a_1}\frac{\partial L_a}{\partial a_2} - \frac{\partial L_i}{\partial a_2}\frac{\partial L_a}{\partial a_1} = 0 \qquad (4\text{a})$$

liefert dies nach etlichen Kürzungen

$$a_1 + 3a_2 z_0 = 0, \qquad (4\text{b})$$

während die Gleichheit der beiden Arbeiten (2) auf

$$\begin{aligned} 4E\,\Theta\,(a_1^2 z_0 + 3a_1 a_2 z_0^2 + 3a_2^2 z_0^3) &= \\ = Q\,(a_1 z_0^2 + a_2 z_0^3) \end{aligned} \qquad (2\text{a})$$

führt und somit

$$a_2 = -\frac{Q}{6E\,\Theta}, \quad a_1 = \frac{Q}{2E\,\Theta}\,z_0 \qquad (8)$$

ergibt. Mithin ist die gesuchte Lösung mit (7)

$$\xi = \frac{Q}{2E\,\Theta}\left(z_0 z^2 - \frac{z^3}{3}\right), \qquad (8\text{a})$$

was man auch unmittelbar durch Integration der Momentenformel

$$E\,\Theta\,\frac{d^2\xi}{dz^2} = Q\,(z_0 - z)$$

erhalten hätte. Das Resultat unseres Verfahrens ist also in diesem Fall eine exakte Lösung, an der auch nichts geändert würde, wenn wir etwa unter Hinzufügung eines dritten Gliedes zu (7)

$$\xi = a_1 z^2 + a_2 z^3 + a_3 z^4$$

gesetzt hätten. Alsdann würde zu (4a) einfach noch eine weitere Bedingungsgleichung treten, die aber, wie man rasch nachweisen kann, mit der ersten nur dann vereinbar ist, wenn $a_3 = 0$ gesetzt wird.

Kehren wir noch einmal zu den Bedingungsgleichungen (4) zurück, so lassen sich diese offenbar auch in der Form

$$\frac{\partial L_i}{\partial a_1} : \frac{\partial L_a}{\partial a_1} = \frac{\partial L_i}{\partial a_2} : \frac{\partial L_a}{\partial a_2} = \cdots = \lambda \qquad (9)$$

schreiben, worin λ einen konstanten Faktor bedeutet. Das heißt also nichts anderes, als daß

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial L_i}{\partial a_1} - \lambda\frac{\partial L_a}{\partial a_1} &= 0 \\ \frac{\partial L_i}{\partial a_2} - \lambda\frac{\partial L_a}{\partial a_2} &= 0 \\ \cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \qquad (9\text{a})$$

oder, daß ganz allgemein die Koeffizienten $a_1\,a_2 \cdots$ so zu bestimmen sind, daß die Differenz

$$J = L_i - \lambda L_a \tag{10}$$

im Falle des elastischen Gleichgewichts einen ausgezeichneten Wert annimmt. Bevor man mit diesem Ansatz etwas anfangen kann, ist es offenbar nötig, den Faktor λ zu bestimmen, dessen Elimination aus den Gleichungen (9a) wieder auf (4) führen würde.

Zu diesem Zwecke nehmen wir den einfachsten Fall einer einzigen Konstanten a_1 an, mit der für die beiden Arbeitsbeträge

$$L_i = a_1^2 A, \quad L_a = a_1 B,$$

also

$$\frac{\partial L_i}{\partial a_1} = 2 a_1 A, \quad \frac{\partial L_a}{\partial a_1} = B$$

zu schreiben wäre. Wegen der Gleichheit $L_i = L_a$ wird aber

$$a_1 = \frac{B}{A},$$

also

$$\lambda = \frac{\partial L_i}{\partial a_1} : \frac{\partial L_a}{\partial a_1} = 2.$$

Haben wir es auch mit zwei Konstanten zu tun entsprechend dem Ansatze

$$\xi = a_1 F_1 + a_2 F_2,$$

so würden die Arbeiten die Form

$$L_i = a_1^2 A_1 + a_2^2 A_2 + a_1 a_2 A_0$$
$$L_a = a_1 B_1 + a_2 B_2$$

annehmen, woraus dann

$$\frac{\partial L_i}{\partial a_1} = 2 a_1 A_1 + a_2 A_0, \quad \frac{\partial L_a}{\partial a_1} = B_1$$
$$\frac{\partial L_i}{\partial a_2} = 2 a_2 A_2 + a_1 A_0, \quad \frac{\partial L_a}{\partial a_2} = B_2$$

hervorgeht. Setzen wir dies in die beiden ersten Formeln (9a) ein, so folgt

$$2 a_1 A_1 + a_2 A_0 = \lambda B_1$$
$$2 a_2 A_2 + a_1 A_0 = \lambda B_2,$$

also

$$a_1 = \lambda \frac{2 A_2 B_1 - A_0 B_2}{4 A_1 A_2 - A_0^2}$$
$$a_2 = \lambda \frac{2 A_1 B_2 - A_0 B_1}{4 A_1 A_2 - A_0^2}.$$

Führen wir schließlich diese Werte in die Ausdrücke für die Arbeiten ein und setzen wieder $L_i = L_a$, so folgt nach Wegheben aller anderen Glieder

$$\lambda = 2.$$

Zu demselben Ergebnis würden wir auch für drei und mehr Koeffizienten $a_1 a_2 \cdot\cdot$ gelangen, da auf jeden Fall diese Koeffizienten in der inneren Arbeit quadratisch, in der äußeren dagegen linear erscheinen. Denn es ist für n Koeffizienten[1]) $a_1, a_2 \cdot\cdot a_n$

$$L_i = \sum_1^n \sum_1^n A_{ik} a_i a_k$$
$$L_n = \sum_1^n B_k a_k,$$

wobei $A_{ik} = A_{ki}$. Daraus folgt

$$\frac{\partial L_i}{\partial a_k} = \sum_1^n A_{ik} a_i + \sum_1^n A_{ki} a_i = 2 \sum_1^n A_{ik} a_i$$
$$\frac{\partial L_n}{\partial a_k} = B_k,$$

folglich wegen (9)

$$2 \Sigma A_{ik} a_i = \lambda B_k,$$

oder nach Multiplikation mit a_k

$$2 a_k \Sigma A_{ik} a_i = \lambda B_k a_k.$$

Addieren wir alle diese n-Gleichungen, so wird daraus

$$2 L_i = \lambda L_a,$$

also wegen $L_i = L_n$

$$\lambda = 2. \tag{11}$$

Wir dürfen mithin ganz allgemein an Stelle der Formeln (9a)

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial L_i}{\partial a_1} - 2 \frac{\partial L_a}{\partial a_1} = 0 \\ \frac{\partial L_i}{\partial a_2} - 2 \frac{\partial L_a}{\partial a_2} = 0 \end{aligned}\right\} \tag{9b}$$

usw. setzen, oder mit anderen Worten die Koeffizienten $a_1 a_2 \cdot\cdot$ so bestimmen, daß die Differenz

$$J = L_i - 2 L_a \tag{10a}$$

der inneren und der doppelten äußeren Arbeit im Falle des elastischen Gleichgewichts einen ausgezeichneten Wert annimmt. Die Gleichung (10a) ist es nun, welche W. Ritz für einen speziellen Fall durch Variationsbetrachtungen[1]) gewonnen und seiner Näherungsmethode zugrunde gelegt hat, die somit als Folgerung der Castiglianoschen Sätze über die Formänderungsarbeit elastischer Systeme erscheint.

Auf unser Beispiel angewandt liefert das Ritzsche Verfahren sofort die beiden linearen Gleichungen

$$2 E \Theta (2 a_1 z_0 + 3 a_2 z_0^2) = Q z_0^2$$
$$2 E \Theta (3 a_1 z_0^2 + 6 a_2 z_0^3) = Q z_0^3,$$

woraus sich ohne weiteres die beiden Koeffizienten a_1 und a_2 in Übereinstimmung mit (8) ergeben.

Daraus erkennt man, daß die Formeln (9b) rascher zum Ziele führen, als die gleichzeitige Anwendung der Gleichungen (2) und (6).

Ritz selbst hat sein Verfahren nur auf die

1) Diesen allgemeinen Beweis verdanke ich meinem Assistenten, Herrn cand. math. R. Grammel.

1) W. Ritz, Über eine neue Methode zur Lösung gewisser Variationsprobleme der mathematischen Physik. Crelles Journ. 1908; siehe auch Gesammelte Werke, Paris 1911, S. 192.

rechteckige Platte angewandt, Pöschl[1]) dagegen auf zylindrische Hängeböden und Behälterwände mit veränderlichem Querschnitt, wobei er die Übereinstimmung seiner Lösung mit einer von Reißner[2]) auf anderem Wege abgeleiteten nachweist. Über das Wesen und die Begründung des Verfahrens scheint dagegen noch viel Unklarheit[3]) zu herrschen, die hoffentlich durch unsere Ausführungen beseitigt ist.

1) Armierter Beton, 1912, Heft 5 u. 6; Zeitschr. d. österr. Ing.- u. Arch.-Vereins **35**, 1912. Vgl. auch die Broschüre von Pöschl u. Terzaghi, Die Berechnung von Behältern nach neueren analytischen und graphischen Methoden, Berlin 1912.

2) Beton und Eisen 1908, S. 150.

3) So benutzt z. B. v. Kármán in seiner bemerkenswerten Arbeit über die Biegung krummer Rohre (Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 1912, Nov.) zwar den Ritzschen Ansatz (1), nicht aber die Formeln (9b). Ebensowenig bin ich in der Lage, die von Hager vorgeschlagene Berechnung rechteckiger Platten (München 1911) mit dem Ritzschen Verfahren in Einklang zu bringen.

Danzig-Langfuhr, im November 1912.

(Eingegangen 3. Dezember 1912.)

Über die „chemisch-aktive Modifikation" des Stickstoffs.

Von F. Comte.

Es ist in der letzten Zeit von R. J. Strutt[1]) in mehreren Abhandlungen eine Erscheinung eingehend untersucht worden, die man erhält, wenn Stickstoff bei Drucken von etwa 1 bis 10 mm der elektrischen Entladung ausgesetzt wird. Nimmt man die Entladung im strömenden Gase vor, so sieht man hinter dem Entladungsraum ein eigentümliches Leuchten, das nach Unterbrechung der elektrischen Entladung wenige Sekunden lang noch anhält. Es handelt sich also um eine Lumineszenz. Dieses Nachleuchten ist von orangegelber Farbe und sieht wolkig oder nebelig aus und bewegt sich mit dem Gasstrome. Das eigentümlich wolkige Aussehen teilt die Erscheinung mit zahlreichen anderen Chemilumineszenzen[2]). R. J. Strutt schreibt die Lumineszenz einer „chemisch aktiven Modifikation" des Stickstoffs zu. Bei der Rückbildung gewöhnlichen Stickstoffs soll dieselbe einsetzen.

R. J. Strutt[3]) reinigt atmosphärischen Stickstoff mit geschmolzenem Phosphor oder mit einer mit Phosphorstücken gefüllten Röhre. Die Luft befreit er vom Sauerstoff mit Kupferstücken in wäßrigem Ammoniak. Er nimmt an, daß der so behandelte Bombenstickstoff bzw. die so behandelte Luft vollkommen sauerstofffrei sei. Dies ist aber nicht erwiesen wegen der Langsamkeit der Reaktion solcher Absorbenzien[1]).

1) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. A. **85**, 219, 377, 1911; **86**, 56, 262; **87**, 179, 1912.

2) Vgl. Trautz, Zeitschr. phys. Chem. **53**, 1—111, 1905.

3) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. A. **85**, 220, 1911.

Wirklich hat Lewis[2]) gefunden, daß Stickstoff, der mit erhitztem Natrium in Berührung sich befindet, die Lumineszenz nicht gibt. Dagegen hat Mosengeil[3]) eingewendet, daß der Dampf des Natriums als solcher die Lumineszenz verhindert, da er die Lumineszenz bekam, als er Stickstoff, bevor derselbe der Entladung ausgesetzt wurde, über erhitztes Natrium hinstreichen ließ. Allein bei seiner Versuchsanordnung befand sich das Natrium in einem Nebengefäß, so daß es nicht gewährleistet ist, daß der Gasstrom ausreichend mit Natrium in Berührung war. Danach konnte es zweifelhaft sein, ob die Lumineszenz nicht in möglichst vollkommen von Sauerstoff befreitem Stickstoff ausbleibe. Ich habe daher Bombenstickstoff zur Reinigung über glühendes Kupfer geleitet, welches die beste Methode ist, um Sauerstoff zu entfernen. Um sich von dem Reinheitsgrade des Stickstoffs zu überzeugen, dürfte die empfindlichste Methode die sein, daß man das Gas in die Phosphorpipette eintreten läßt und nachsieht, ob Nebelbildung entsteht. Diese ist ein Zeichen für die Anwesenheit der geringsten Spuren von Sauerstoff. Mit Stickstoff, der diese Reaktion nicht gab und außerdem von Kohlensäure mit Natronkalkrohren und von Wasser mit Phosphorpentoxyd befreit war, habe ich nun die Lumineszenz nur noch als kaum merklichen gelben Saum um das blaue Entladungslicht herum auftreten gesehen. Wenn ich aber diesen Stickstoff systematisch mit Sauerstoff verunreinigte, so trat die Lumineszenz zunehmend auf, erreichte alsbald ein Maximum und ging bei weiterer Steigerung des Sauerstoffgehalts wieder verloren, falls der Druck im Entladungsgefäß nicht höher als 1 mm ist. Bei höherem Drucke aber, z. B. 10 mm, bekommt man die Lumineszenz auch in gewöhnlicher Luft. Ihre Farbe ist aber weißlicher als bei niederem Drucke und kleinem Sauerstoffgehalt, wo die Lumineszenzfarbe, wie schon erwähnt, orangegelb ist.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß man die Lumineszenz nicht dem reinen Stickstoff als solchem zuschreiben darf. Im Gegensatz zu den Angaben von Strutt ist Gegenwart von Sauerstoff dazu notwendig und als einfachste

1) Hempel, Gasanalyt. Methoden, 2. Aufl., S. 121 u. 124.

2) Ann. d. Phys. (4) **2**, 467, 1900.

3) Ann. d. Phys. (4) **20**, 834, 1906.

Interpretation der Erscheinung bietet sich irgendeine Reaktion zwischen den beiden Gasen.

Im folgenden beschreibe ich in Kürze meine Versuche, die mit folgenden Apparaten gemacht wurden:

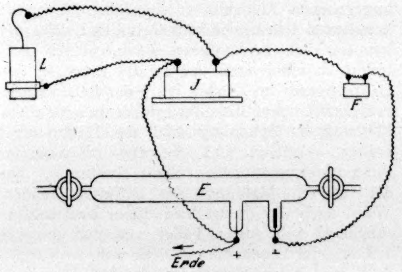
1. Ein Induktorium von 14—15 cm Funkenlänge mit einem Wehneltschen Schwefelsäureunterbrecher. Die Zahl der Unterbrechungen ist mit diesem Unterbrecher wesentlich größer als mit dem Hammerunterbrecher, und da man auf diese Weise dem Induktorium größere Energiemengen pro Zeiteinheit entnehmen kann, so war auch das Nachleuchten entsprechend gesteigert;

2. eine große Leidener Flasche;

3. eine verstellbare Funkenstrecke;

4. eine Entladungsröhre, wie sie in den Arbeiten von R. J. Strutt[1]) abgebildet ist. Die Anode war aus Platin, die Kathode, um einem Zerstäuben vorzubeugen, aus Aluminium.

Die Anordnung, die mir die besten Resultate gab in bezug auf die Intensität des entstandenen Nachleuchtens, ist in der Figur abgebildet. Der



L = Leidener Flasche; I = Induktorium; F = Funkenstrecke; E = Entladungsröhre.

Kondensator ist parallel, die Funkenstrecke und die Entladungsröhre dagegen hintereinander geschaltet. Evakuiert wurde mit der Gaedepumpe, die erlaubt, ein Vakuum im strömenden Gase von 0,5 bis 1 mm konstant zu erhalten.

a) Versuche mit Luft. Es ist wesentlich, daß bei allen diesen Untersuchungen die Gase vollkommen trocken sind. Wasserdampf zerstört vollkommen die Erscheinung, ja sogar bleibt sie mehrere Stunden aus, wenn etwas schlecht getrocknete Luft in die Entladungsröhre eingelassen wird. In mit Phosphorpentoxyd getrockneter Luft gelang es mir aber, wie auch früheren Experimentatoren[2]), ein Nachleuchten als weißlichgelben, schimmernden Nebel zu sehen, welcher sich wie eine Rauchwolke von der Anode weg in der Richtung des Stromes hinbewegte. Die Erscheinung konnte beliebig lang erhalten werden, aber nur bei Drucken von 6—10 mm.

b) Versuche mit Bombenstickstoff. Ungereinigter 0,6 Proz. Sauerstoff enthaltender Bombenstickstoff gab mir ein intensives orangegelbes Nachleuchten, welches noch mehrere Sekunden nach der Stromunterbrechung fortdauerte. Die Erscheinung erfüllte stets die ganze Röhre und erstreckte sich oft weit in die Abflußröhren. Bei geschlossenem Hahn, also in ruhendem Gasgemisch, findet sie auch statt, obwohl etwas schwächer. Die Lumineszenz gibt das von Strutt abgebildete Bandenspektrum.

Als bei größerem Drucke, 10—15 mm, gearbeitet wurde, verschwand das orangegelbe Nachleuchten vollständig. An seiner Stelle trat nun ein schwaches, schön blau gefärbtes Nachleuchten ein, welches auch einige Sekunden lang nach der Stromschließung weiterdauerte. Diese Erscheinung nahm plötzlich an Stärke zu, sobald der Zuflußhahn schnell aufgedreht wurde. Leider konnte sie nicht längere Zeit erhalten werden, da die Pumpe nicht imstande war, so viel Gas weg zu schaffen. Der Druck stieg an und verhinderte schließlich jede weitere Entladung durch die Röhre.

Diese blaue Lichthülle ist nicht zu verwechseln mit dem blauroten Lichte der Entladung, die nicht nur zwischen beiden Elektroden stattfindet, sondern auch in geringerem, aber doch störendem Grade durch die ganze Apparatur ging, was jedoch vermieden werden konnte, wenn die Anode der Röhre gut geerdet und die Pumpe isoliert war.

c) Versuche mit reinem sauerstofffreiem Stickstoff. Der Bombenstickstoff, 0,6 Proz. Sauerstoff enthaltend, streicht zwecks Reinigung durch folgende Apparate:

1. Eine mit Wasser gefüllte Waschflasche. Mit ihr kann man die Apparatur auf Dichtigkeit prüfen und das feuchte Gas läßt sich auch besser mit Natronkalk von Kohlensäure befreien;

2. ein Natronkalkrohr;

3. ein Chlorkalziumrohr. Dies, um einem Zerfall des Wasserdampfes durch das glühende Kupfer vorzubeugen. So kommt kein Wasserstoff in das Gas hinein;

4. eine 1,20 m lange Verbrennungsröhre aus schwer schmelzbarem Glase, mit gerolltem Kupferdrahtnetz und reduziertem Kupferoxyd gefüllt. Um die Absorptionsfläche zu vergrößern, wurde der ganze Röhreninhalt abwechselnd oxydiert und dann mit Wasserstoff reduziert.

1) R. J. Strutt, Roy. Soc. Proc. A. **85**, 224, 1911.
2) H. Hertz, Wied. Ann. **19**, 78, 1883; E. Goldstein, Verh. d. Phys. Ges. **1**, 16, 1883.

Stickstoff, welcher durch diese, mit einem elektrischen Ofen auf 550° erhitzte Röhre gegangen war, erwies sich als sauerstofffrei. In die Phosphorpipette eingeleitet, war keine Spur Nebelbildung zu bemerken.

5. Ein Rohr mit Phosphorpentoxyd.

Der Gang des Versuchs ist nun der folgende. Zuerst wurde Bombenstickstoff durch den kalten Ofen in die Entladungsröhre geleitet. Die Wolken leuchtenden Stickstoffs traten dann sehr stark auf und erfüllten die ganze Röhre. Nun wurde die Kupferröhre angeheizt. Im ersten Moment nimmt die Intensität der Lumineszenz merklich zu, dann verblaßt jedoch das Nachleuchten in dem Maße, wie der Stickstoff sauerstofffreier wird. Nach 3—4 Stunden ist es fast ganz verschwunden und nur noch in unmittelbarer Nähe des Entladungslichts zu sehen. Wurde nun langsam gereinigte Luft eingelassen, so kam das Nachleuchten wieder zum Vorschein, stieg zu einem Maximum an, verblaßte wieder und verschwand vollständig, wenn nur Luft durch die Entladungsröhre ging. Wurde dann die Luftzufuhr abgestellt und der reine Stickstoff wieder allein der Entladung ausgesetzt, so kehrte die Lumineszenz wieder zurück und verschwand dann wieder wie zuvor, nachdem die letzten Luftreste aus der Apparatur herausgespült waren, was etwa 3 Stunden in Anspruch nimmt. Endlich ließ ich die Kupferröhre erkalten, während der Gasstrom weiter unterhalten wurde, mit dem Erfolge, daß die Lumineszenz nach und nach wieder einsetzte, wie zu erwarten war.

Es gibt also einen gewissen Gehalt des Stickstoffs an Sauerstoff, der allerdings so klein ist, daß er nicht genau ermittelt werden konnte, wo die Intensität des Nachleuchtens ein Maximum erreicht. Wird der Stickstoff aber noch weiter gereinigt, so nimmt die Lumineszenz gegen Null hin ab.

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der eidg. technischen Hochschule in Zürich ausgeführt unter der gefälligen Leitung von Herrn Prof. Dr. Baur. Für seine tatkräftige Unterstützung möchte ich ihm an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

(Eingegangen 5. Dezember 1912.)

Über den Widerstand zwischen Metall und Kristall an ebenen Grenzflächen.

3. Mitteilung[1]).

Von Adalbert Wesely.

In der vorliegenden Arbeit soll berichtet werden über weitere Untersuchungen, die Abhängigkeit des gemessenen Widerstandes von Druck und Temperatur betreffend. Außer den bereits früher verwendeten Kristallen von Bleiglanz (Menthead) und Schwefelkies (Rio auf Elba) wurden eingehende Beobachtungen an Schwefelkies (von Malmberget bei Gellivare in Lappland) und Markasit (Leitmeritz) angestellt.

Auch die neuen Kristalle bestanden aus Kreiszylindern von etwa denselben Dimensionen (Durchmesser 8—9 mm, Höhe 4—5 mm) mit eben geschliffenen Grundflächen. Sie waren von Dr. Steeg & Reuter geliefert worden.

Um die Beobachtungen mit jenen von anderen Forschern rasch vergleichen zu können, sind die Widerstände σ auf einen Würfel von 1 cm Seite bezogen worden. Um Mißverständnissen vorzubeugen, wird jedoch ausdrücklich betont, daß es dahingestellt sei, ob den Werten von σ die wahren spezifischen Widerstände entsprechen. Daher wurde auch der Ausdehnungskoeffizient nicht berücksichtigt.

Die Messungen wurden durch Widerstandsvergleichung nach der bereits von F. Streintz[1]) angegebenen Methode durchgeführt. Um die konstanten thermoelektromotorischen Kräfte, die hauptsächlich bei höheren Temperaturen auftreten, zu eliminieren, wurde die Richtung des Hauptstromes im Kristall bei jeder Bestimmung umgekehrt. Auf diese Art wurde bei der einen Messung der Spannungsabfall des Hauptstromkreises vermehrt und die etwa vorhandene thermoelektromotorische Kraft bestimmt, bei der zweiten Messung die Differenz beider. Wenn auch der Unterschied dieser beiden Messungen in sehr vielen Fällen von der Größenordnung der Beobachtungsfehler war, so wurden doch stets beide Messungen durchgeführt.

Weitere Untersuchungen über die Abhängigkeit des Übergangswiderstandes vom Druck.

Versuche mit Platinelektroden, die mit Platinschwarz überzogen waren, ergaben auch bei höheren Drucken Zahlen, die auf große Übergangswiderstände hinwiesen. Es wurden daher amalgamierte Bleielektroden verwendet, die mit Hilfe einer Schraube an den Kristall angepreßt wurden. Die Druckkräfte konnten jedoch nicht gemessen werden, so daß die Beobachtungen nur qualitativ verwertbar sind. Ein ausgesprochenes Minimum wurde bei diesen Versuchen nicht beobachtet. Bei jedem weiteren Anziehen der Preßschraube zeigte sich, wenn

1) Vgl. F. Streintz u. A. Wellik, diese Zeitschr. 12, 845, 1911; 13, 162, 1912; F. Streintz, diese Zeitschr. 13, 673, 1912.

1) Diese Zeitschr. 13, 674, 1912.

auch öfters erst nach einigem Zuwarten, immer wieder eine weitere Abnahme des Widerstandes, bis der Kristall brach.

Eine derartige Beobachtungsreihe möge hier Platz finden. Ein Bleiglanzzylinder wurde frisch abgeschliffen und zwischen zwei Bleiamalgamelektroden unter mäßigem Drucke eingepreßt. Eine Messung ergab $\sigma = 0{,}00596\ \Omega$. Durch kräftiges Anziehen der Preßschraube war dann der Widerstand auf 0,00247 gesunken. Nach einigem Zuwarten hatte er weiter abgenommen: $\sigma = 0{,}00223$. Nun wurde die Schraube mehrmals vorsichtig angezogen und jedesmal nach dem Anziehen der Schraube eine Messung gemacht. Die so erhaltenen Werte sind:

0,00213, 0,00211, 0,00207 und 0,00215.

Das letzte Pressen hatte also scheinbar einen negativen Erfolg. Nach einigem Zuwarten ergab jedoch die Messung $\sigma = 0{,}00192\ \Omega$. In diesem Zustande wurde nun die Presse bis zum nächsten Tage belassen. Die dann folgende Messung ergab $\sigma = 0{,}00155\ \Omega$. Nun wurde die Schraube noch mehrmals weiter angezogen, aber mit zunächst negativem Erfolge. Der Widerstand stieg bis $0{,}00229\ \Omega$. Nach 3 bis 4 Stunden hatte er aber wiederum abgenommen:

$$\sigma = 0{,}00142\ \Omega.$$

Dem nächsten Nachdrehen der Schraube hielt der Kristall nicht mehr stand.

Ein zweiter Bleiglanzkristall, der ebenfalls dieser Behandlung zum Opfer fiel, zeigte ein Minimum des Widerstandes bei

$$\sigma = 0{,}00150\ \Omega.$$

Ganz dasselbe Verhalten zeigte auch ein Zylinder von Schwefelkies (Gellivare). Bei mäßigem Drucke ergab sich zwischen den Bleielektroden ein Widerstand von $0{,}00514\ \Omega$. Durch Anziehen der Preßschraube gelang es, den Widerstand auf 0,00294 bzw. $0{,}00269\ \Omega$ zu bringen. Dann trat eine Verschlechterung ein: $\sigma = 0{,}00364\ \Omega$. Durch weiteres Pressen und entsprechendes Zuwarten wurde schließlich der Wert

$$\sigma = 0{,}00228\ \Omega$$

erreicht. Das nächste Nachdrehen der Schraube hatte wieder eine Vergrößerung des Widerstandes zur Folge, der Kristall war gebrochen.

Hierauf wurde ein Markasitzylinder zwischen die Bleiamalgamelektroden eingespannt und der Widerstand durch Pressen auf $\sigma = 1{,}405\ \Omega$ herabgedrückt. Ein weiteres Anziehen der Schraube hatte scheinbar eine Widerstandsvergrößerung zur Folge. Da jedoch nur zwei Markasitzylinder zur Verfügung standen, wurde die Schraube sofort wieder geöffnet, um den Kristall für weitere Untersuchungen zu erhalten. Es kann daher nicht entschieden werden, ob diese Widerstandsvergrößerung eine dauernde oder auch nur eine scheinbare war wie in den übrigen Fällen.

Alle diese Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Außerdem sei erwähnt, daß die Kristalle jedesmal etwa 0,1 mm tief in die Bleiplatte eingedrungen waren.

Nachdem nun nach diesen Versuchen das erreichbare Minimum des Widerstandes eine Funktion der Bruchfestigkeit des betreffenden Materials ist, so ist auf diesem Wege an eine Bestimmung des wahren Widerstandes eines Kristalls nicht zu denken. Andererseits zeigte es sich, daß auch ohne weiteres Anziehen der Preßschraube Änderungen des Widerstandes eintreten. Durch diese Änderungen wird aber eine beabsichtigte Bestimmung des Temperaturkoeffizienten illusorisch gemacht.

Widerstand und Widerstandsänderung mit der Temperatur.

Bei den nunmehr zu besprechenden Versuchen kamen ausschließlich flüssige Zuleitungen zur Verwendung. Im Intervalle von -38^0 bis ungefähr $+200^0$ eignet sich Quecksilber. Es wurde ein Glasgefäß (Grundfläche 40 mm × 30 mm, Höhe 40 mm) zusammengekittet und mit einer vertikalen Querwand versehen, durch die das Gefäß in zwei nebeneinander liegende, quecksilberdichte Teile zerlegt wird. In diese Querwand wird ein entsprechendes Loch gebohrt und der Kristall eingekittet. Als Kitt wurde Marmorpulver mit Wasserglas oder noch besser Kaolin mit Wasserglas vermengt, verwendet. Wenn man diesen Kitt langsam trocknen läßt, so hält er sehr gut und wird auch nicht porös. Allzu häufiges Erwärmen auf $+200^0$ hält er allerdings schlecht aus. In solchen Fällen muß er öfters erneuert werden. Kontrollmessungen ergaben, daß die Isolation innerhalb der hier verwendeten Temperaturgrenzen vollkommen genügt. Vor jeder Neufüllung der Zelle müssen deren Innenwände, sowie die beiden Grundflächen des Kristallstücks gründlich mit Petroläther gereinigt werden. Das zu verwendende Quecksilber muß natürlich schlacken- und oxydfrei sein. Die Elektroden und das Thermometer tauchen direkt in das Quecksilber ein. Es ist notwendig, daß die Potentialelektroden dem Kristall so weit als möglich genähert werden, damit nicht der Widerstand der Quecksilberschichte mit gemessen wird.

1. Bleiglanz.

Die Widerstandsbestimmungen bei höheren Temperaturen sind nicht geglückt, da sich an der Oberfläche des Kristalls scheinbar Schichten bilden, durch die der Widerstand vergrößert

wird. So ergab sich bei Zimmertemperatur $\sigma = 0,00225\ \Omega$. Dann weiter bei:

38,3° . . .	$\sigma = 0,0072\ \Omega$
57,2° . . .	0,0123
94,8° . . .	0,0059
104,0° . . .	0,0880

Diese Zwischenschichten scheinen gasförmiger Natur zu sein. Es konnte daher eine Bestimmung des Temperaturkoeffizienten nur im Intervalle von $+22^0$ bis -38^0 versucht werden. Vorher wurden die Grundflächen des Kristallstücks frisch abgeschliffen. Die Beobachtungen lassen sich in diesem Intervalle genau durch die Formel:

$$\sigma_t = 0,00156\,[1 + 0,00478\,(t' + 37,7)]\ \Omega$$

darstellen, wie aus der folgenden Tabelle I zu ersehen ist. t ist die Temperatur in Celsiusgraden, σ der spezifische Widerstand.

Tabelle I.

t^0	$\sigma \cdot 10^4$ beob.	$\sigma \cdot 10^4$ ber.	$\Delta \cdot 10^5$
+ 22,0	19,9	20,0	− 1
+ 2,7	18,4	18,6	− 2
− 12,3	17,7	17,5	+ 2
− 18,6	17,4	17,0	+ 4
− 32,1	15,9	16,0	− 1
− 37,7	15,6	15,6	0

$$\sigma_0 = 18,4 \cdot 10^{-4}\ \Omega.$$

Wieder auf Zimmertemperatur gebracht zeigte es sich, daß der Widerstand ($\sigma'_{19^0} = 0,00228\ \Omega$) bereits zugenommen hatte. Es tritt also auch bei diesen Temperaturen noch immer eine Neubildung der Zwischenschichten ein. Dies ist wohl auch der Grund, daß der hier gefundene Temperaturkoeffizient $\alpha = 0,00478$ kleiner ist als der von Reichenheim[1]) angegebene: $\alpha = 0,00524$. Legt man einen Bleiglanzkristall zwischen polierte Goldflächen, so genügt bereits eine Erwärmung auf 150°, um auf den Goldflächen einen bräunlich gefärbten Hof zu erzeugen. Reichenheim[2]) hat gefunden, daß bei allerdings höheren Temperaturen auch Platinelektroden angegriffen werden.

Eine interessante Erscheinung zeigte sich bei folgendem Versuche. Nachdem derselbe Bleiglanzkristall durch fünf Tage in der gefüllten Zelle belassen worden war, hatte er bei Zimmertemperatur einen Widerstand von $0,00277\ \Omega$, was einem spezifischen Widerstande $\sigma = 0,00441\ \Omega$ entsprechen würde. (Die folgenden Werte für Bleiglanz sind nicht auf die Volumeinheit umgerechnet.) Es waren ungefähr 140 Proz. Übergangswiderstand zum früheren Widerstande noch hinzugekommen. Die Zelle wurde nun in die Kältemischung gebracht. Während sich hierauf der Kristall allmählich wieder bis auf Zimmertemperatur erwärmt hatte, zeigte die Messung eine Abnahme des Widerstandes und ließ sich vollkommen durch die Koenigsbergersche[1]) Gleichung

$$w = 0,0037\,(1 + 0,00957\,t) \cdot e^{-\frac{1412\,t}{(t+273)\cdot 273}}$$

darstellen:

Tabelle II.

t^0	$w \cdot 10^4$ beob.	$w \cdot 10^4$ ber.	$\Delta \cdot \Delta$
− 33,9	55	52	+ 3
− 28,1	49	49	0
− 21,5	44	46	− 2
− 13,1	39	41	− 2
+ 15,0	33	32	+ 1

2. Schwefelkies.

Dieser stammt von Malmberget bei Gellivare, Lappland (Schweden). Basis normal zur kristallographischen Hauptachse. Sofort nach dem Füllen der Zelle zeigen die Kristalle eine Zunahme des Widerstandes bis zu 10 Proz., dann bleibt der Widerstand von der Zeit unabhängig konstant. Beim Entleeren der Zelle bemerkt man, daß die Oberfläche des Kristalls dunkel geworden ist. Diese dunklere Schicht schützt den übrigen Kristall, ähnlich wie Bronze durch einen Überzug von edler Patina geschützt wird. Der Widerstand dieser dünnen Schicht muß mit dem Widerstande des Kristalls mitgemessen werden. Das Verhalten bei Temperaturänderungen war ein äußerst regelmäßiges. Es zeigen sich bei verschiedenen Meßreihen mit verschiedenen Kristallen nur kleine Schwankungen in den absoluten Beträgen. Es genügt daher die Angabe einer Messungsreihe, die sich innerhalb der Beobachtungsfehler durch die Gleichung

$$\sigma_t = 0,00247\,(1 + 0,00228\,t + 0,0000027\,t^2)$$

(gültig für Temperaturen zwischen -37^0 bis $+90^0$) darstellen läßt. Dies ergibt sich aus der folgenden Tabelle III und aus der Fig. 1.

Über 100° ergaben die Messungen einen vollkommen unregelmäßigen Verlauf; außerdem ist der Ausgangswert des Widerstandes nach der Abkühlung nicht mehr zu erreichen.

B. Beckman[2]), dessen Schwefelkies von demselben Fundorte stammte, wie der hier

1) O. Reichenheim, Inaug.-Diss. Freiburg 1906, S. 34.

2) a. a. O., S. 35.

1) J. Koenigsberger, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik **4**, 158, 1907.

2) Bengt Beckman, Upsala Univ. Årsskrift, Mat. och Nat. 1, 1911; Inaug.-Diss. S. 28.

Tabelle III.

t^0	$\sigma \cdot 10^4$		$\Delta \cdot 10^5$
	beob.	ber.	
+21,5	26,3	25,9	+ 4
+30,1	26,5	26,1	+ 4
+38,1	27,2	26,9	+ 3
+45,1	26,9	27,3	− 4
+54,8	27,8	28,0	− 2
+63,4	28,4	28,5	− 1
+70,8	29,1	29,0	+ 1
+75,3	29,3	29,2	+ 1
+80,0	29,4	29,6	− 2
+86,2	29,0	29,7	− 7
+89,8	29,0	30,2	−12
+74,4	29,3	29,2	+ 1
+60,7	29,0	28,3	+ 7
+49,8	27,6	27,6	0
+41,2	26,9	27,0	− 1
+18,5	26,0	25,8	+ 2
− 0,8	25,7	24,6	+11
−11,6	24,2	23,9	+ 3
−15,7	23,8	23,7	+ 1
−20,0	23,6	23,6	0
−31,0	23,6	23,4	+ 2
−36,2	23,0	22,8	+ 2
−37,0	23,0	22,7	+ 3
+18,5	26,0	25,8	+ 2

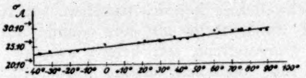


Fig. 1.

untersuchte, fand einen etwas größeren Wert $\sigma_0 = 0{,}00294\ \Omega$.

Für die Abhängigkeit von der Temperatur gibt er die Relation:

$$\sigma = \sigma_0\,(1 + 0{,}00353\ t + 6 \cdot 10^{-6}\ t^2).$$

Eine zweite Art Schwefelkies, der bereits früher zu Messungen gedient hatte, stammt von Rio auf der Insel Elba. Er zeigt qualitativ dasselbe Bild wie der Schwefelkies von Gellivare, nur sind die Werte größer. Die Gleichung, welche die Abhängigkeit von der Temperatur wiedergibt, ist:

$$\sigma_t = 0{,}00775\ (1 + 0{,}00314\ t + 0{,}0000038\ t^2)$$

(gültig für $t = -14^0$ bis $t = +100^0$).

Die Beobachtungsreihe, die zur Bestimmung der Koeffizienten dieser Beziehung benutzt wurde, ist in Tabelle IV wiedergegeben.

In dieser Reihe zeigt sich noch sehr deutlich die Widerstandszunahme infolge der Bildung einer Oberflächenschichte. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Infolge einer gewissen Trägheit findet auch bei sinkender Temperatur anfangs noch eine Widerstandszunahme statt. Durch die Widerstandszunahme infolge Bildung einer Oberflächenschicht wird auch der Wert des Tem-

Tabelle IV.

t^0	$\sigma \cdot 10^4$		$\Delta \cdot 10^5$
	beob.	ber.	
20,0	81,1	82,4	−13
29,9	82,8	84,9	−21
40,1	86,0	87,7	−17
53,5	90,6	91,3	− 7
74,3	97,2	97,2	0
89,0	102,2	101,5	+ 7
100,0	102,1	104,8	−27
86,4	103,7	100,9	+28
63,0	95,3	83,9	+14
39,1	88,6	87,4	− 8
33,0	87,3	85,8	+15
18,0	82,7	81,9	+ 8
4,9	77,7	88,7	−11
− 1,0	77,6	77,2	+ 4
− 4,5	77,5	76,5	−10
−14,0	74,8	74,3	+ 5

peraturkoeffizienten erhöht, ohne daß der Charakter der Gleichung darunter leidet.

Dieser Schwefelkies ergab zwischen Goldamalgamflächen bei Zimmertemperatur

$$\sigma = 0{,}0395\ \Omega$$ [1]).

Es war also bei diesen Untersuchungen, wie auch aus dem ganzen Tenor des Berichts hervorgeht, der Übergangswiderstand ein noch größerer.

Eine mehrstündige Erhitzung dieses Kristalls auf 400^0 hatte keine Änderung des Widerstandes, gemessen wieder bei Zimmertemperatur, zur Folge. Es ist somit ein Übergang in eine besser leitende Modifikation nicht eingetreten [2]).

3. Markasit.

Fundort Leitmeritz in Böhmen. Die Kristallstücke waren beliebig orientiert. Bei diesem Minerale zeigt sich die Bildung einer Oberflächenschicht in noch bedeutend höherem Maße als beim Schwefelkies, mit dem es chemisch dieselbe Zusammensetzung aufweist. Im Laufe von zwei Stunden nimmt der Widerstand bei Zimmertemperatur um 12 Proz. zu. In den dem Kristalle nach dem Erwärmen mit der Quecksilberfüllung anhaftenden dunklen Schichten wurde schwarzes Quecksilbersulfid vermutet, eine Umwandlung in Zinnober trat jedoch nicht ein. Beim Erwärmen gibt dieses Mineral wahrscheinlich Wasserdampf und Kohlensäure ab. Es treten nämlich besonders im Temperaturintervalle 100^0—140^0 sehr häufig Unstetigkeiten auf, die dann zur Folge haben, daß die bei sinkender Temperatur erhaltenen Kurven etwas gegen die größeren Ordinaten parallel verschoben

1) F. Streintz u. A. Wellik, diese Zeitschr. **12**, 853, 1912.

2) Vgl. J. Koenigsberger, diese Zeitschr. **13**, 282, 1912.

erscheinen. Nur nach mehrmaligem Erwärmen und durch besondere Vorsicht läßt sich diese Unstetigkeit vermeiden. Eine Beobachtungsreihe sei hier wiedergegeben.

Tabelle V.

t	σ	t	σ
+ 21,7	1,582	168,0	0,269
28,3	1,357	151,1	0,308
44,5	1,060	119,2	0,418
75,1	0,680	97,8	0,529
90,9	0,569	76,9	0,682
99,6	0,510	51,8	0,961
113,2	0,439	18,0	1,677
134,0	0,355	— 6,9	2,727
153,7	0,295	— 13,9	3,152
171,3	0,255	— 19,9	3,537
188,3	0,227	— 25,5	3,931
194,8	0,213	— 37,2	4,973
190,2	0,225		

Einen besseren Aufschluß über das Verhalten des Markasits als diese Tabelle dürfte die beigegebene Fig. 2 geben.

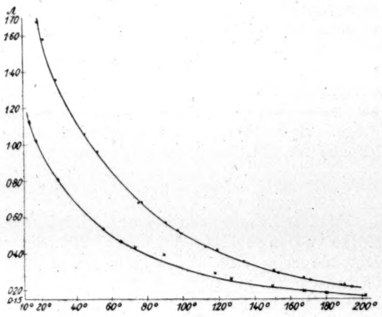


Fig. 2.

Den in der Tabelle angeführten Werten entsprechen die mit Ringen bezeichneten Punkte. Es wird bemerkt, daß sich die Werte für $t < 0$ an die hier gezeichnete Kurve stetig anreihen. Die Kurve steigt jedoch sehr steil an. Der Widerstand der Volumeinheit ist nach diesen Messungen bei 0° ungefähr 2,4 Ω, bei Zimmertemperatur 1,677 Ω.

Reichenheim[1]), dessen Werte parallel b mit zehnfach verkleinerten Ordinaten in die Fig. 2 eingezeichnet und durch Kreuze kenntlich gemacht wurden, gibt für $\| b$ bei Zimmertemperatur 10,25 Ω, $\| a$ bzw. $\| c$ 23,1 und 23,5 Ω an, also bedeutend höhere Werte, obwohl das Material von demselben Fundorte stammte, wie das hier verwendete. Reichenheims Werte zeigen auch deutlich die Unstetigkeit bei 100°. Vermutlich wurde die veröffentlichte Beobachtungsreihe bei einer der ersten Erwärmungen gewonnen. Wären die Messungen auch bei sinkender Temperatur durchgeführt worden, so hätten sie höhere Werte für den Widerstand ergeben als bei steigender Temperatur.

1) a. a. O., S. 32 f.

Auch die vorliegenden Werte sind sicherlich noch größer als die dem wirklichen Widerstande des Kristalls entsprechenden; denn wenn auch der Übergangswiderstand zwischen den Berührungsflächen Metall-Kristall stark herabgedrückt ist, so scheinen bei diesem Minerale sehr kleine Hohlräume in allen Teilen vorhanden zu sein, die mit mechanischen Mitteln weder aufgedeckt noch entfernt werden können. Diese enthalten Gaseinschlüsse und es sind nahezu dieselben Verhältnisse realisiert, wie bei dem von Streintz[1]) untersuchten gepreßten Bleiglanzpulvern. Darauf deutet auch die Form der Kurven in Fig. 2.

Eine irreversible Umwandlung des Markasits in Schwefelkies konnte, trotzdem ein Kristallstück durch mehr als eine Stunde auf 420° (die Umwandlung soll bereits zwischen 250° und 300° beginnen) erhitzt wurde, nicht beobachtet werden[2]).

Obwohl mit Hilfe der flüssigen Elektroden Werte für die Widerstände der untersuchten Kristalle gefunden wurden, die durchwegs kleiner sind als die kleinsten bisher von anderen Forschern mit den weichsten festen Zuleitungen gefundenen Werte (eine Ausnahme macht nur der von van Aubel[3]) an geschmolzenem Bleisulfid beobachtete Wert), so muß trotzdem betont werden, daß auch bei diesen Messungen noch immer ein Übergangswiderstand mitgemessen wird. Würden die Kristalle bei ihrer Berührung mit Quecksilber keinen oberflächlichen Veränderungen unterliegen, dann würden, wie aus den mitgeteilten Zahlen hervorgeht, entsprechend kleinere Werte gefunden werden müssen.

Quecksilber als Zuleitung ist ungefähr im Intervalle von -38^0 bis $+200^0$ verwendbar. Aus leicht einzusehenden Gründen ist zu vermeiden, daß das Metall in den festen Zustand übergeht, als auch, daß die Dampftension eine zu große wird.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Franz Streintz für die Anregung

1) F. Streintz, Ann. d. Phys. **9**, 877, 1902.
2) O. Reichenheim, Inaug.-Diss., Freiburg 1906, S. 44.
3) E. van Aubel, C. R. **135**, 456, 1902.

zur vorliegenden Arbeit, für seine wertvollen Ratschläge und seine rege Anteilnahme an den Fortschritten der Arbeit, sowie für die Bereitwilligkeit, mit der er mir die Mittel seines Instituts zur Verfügung stellte, auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

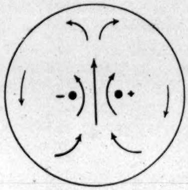
Graz, II. physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Dezember 1912.

(Eingegangen 9. Dezember 1912.)

Vorgänge bei der Elektrolyse.

Von E. Grimsehl.

In Ergänzung meiner Mitteilung auf S. 1199 des vergangenen Jahrgangs dieser Zeitschrift bemerke ich auf Grund weiterer Beobachtungen, daß die dort in Fig. 4 (Tafel XXXIV) abgebildete Ablenkung der elektrolytisch entwickelten Gase durch ein magnetisches Feld nur vorgetäuscht wird durch die Ablenkung, die der vom Strome durchflossene Elektrolyt im magnetischen Felde erfährt. Diese Ablenkung zeigt sich besonders dann, wenn man einen Elektrolyt benutzt, bei dem keine Gasentwicklung eintritt,



wenn man z. B. eine Kupfervitriollösung mit zwei Kupferelektroden elektrolysiert und der Lösung irgendwelche im Elektrolyt schwebende Substanzen, z. B. Sägespäne, beimischt.

Taucht man die beiden Kupferelektroden in ein flaches, mit Kupfervitriollösung gefülltes Gefäß ein, das auf dem einen Pole eines Elektromagnets steht, so entstehen beim Einschalten des Stroms die durch die vorstehende Figur dargestellten Bewegungen, indem die einzelnen Strombahnen wie bewegliche Leiter im magnetischen Felde bewegt werden. Diese Flüssigkeitsströme reißen die etwa an den Elektroden entwickelten Gase mit und lenken sie in dem Sinne ab, wie es durch die Fig. 4 meiner früheren Mitteilung dargestellt ist.

(Eingegangen 28. Dezember 1912.)

Über einige Beobachtungen der Luftelektrizität und Radioaktivität auf dem Atlantischen und Großen Ozean. I. Bestimmung des Emanationsgehaltes im Ozeanwasser.

Von J. Laub.

Auf einer Ferienreise, die ich mit dem Schiff „Roda" der Hamburger Dampfschiffahrtsgesellschaft „Kosmos" unternahm, war es mir möglich, dank dem großen Entgegenkommen des Herrn Direktors Sielfeld in Valparaiso und des Herrn Kapitäns Carstens, eine Reihe von luftelektrischen Messungen vorzunehmen. Die Beobachtungen wurden ausgeführt in der Zeit vom 17. Januar bis zum 13. Februar 1912 auf dem Atlantik, in der Magelhaensstraße und auf dem Stillen Ozean, und zwar auf der Strecke zwischen Montevideo und Callao (Hafen von Lima, Perú). Ich hatte ursprünglich beabsichtigt, das Potentialgefälle und die elektrische Leitfähigkeit der Atmosphäre zu registrieren, denn ich konnte mich vor meiner Abreise überzeugen, welch raschen Schwankungen die genannten luftelektrischen Elemente in sehr kurzer Zeit hier in La Plata — und sehr wahrscheinlich längs der ganzen Küste Argentiniens — unterliegen können. Mein Plan konnte aber leider nicht ausgeführt werden, weil die Instrumente nicht rechtzeitig eintrafen. Ich versuchte daher den Wert des Beobachtungsmaterials nach Möglichkeit dadurch zu erhöhen, daß ich nicht nur Terminbeobachtungen vornahm, sondern auch in unregelmäßiger Zeitfolge Messungen ausführte, wenn es wegen der geographischen Lage oder wegen der meteorologischen Verhältnisse von Interesse zu sein schien.

Es wurden beobachtet das Potentialgefälle, die elektrische Leitfähigkeit, die Induktion der Luft und der Emanationsgehalt des Meerwassers. Nach der Emanationsbestimmung wurde das Wasser eingedampft und das Salz aufbewahrt, um den Gehalt an aktiven Substanzen zu ermitteln[1]). Selbstverständlich wurden gleichzeitig mit den luftelektrischen Beobachtungen die meteorologischen Elemente aufgenommen. Ich hoffte auf diese Weise einen Beitrag zur Kenntnis der luftelektrischen Verhältnisse über den Ozeanen liefern zu können.

1) Die gesammelten Salze werden von Herrn Isnardi untersucht.

Im folgenden möchte ich mir gestatten, zunächst die Resultate der Emanationsmessungen mitzuteilen; in einer zweiten Abhandlung sollen die anderen Beobachtungen beschrieben und im Zusammenhang einer ausführlichen kritischen Erörterung unterzogen werden.

Die Emanation des Ozeanwassers wurde nach der Schmidtschen Methode bestimmt. Die Messungen wurden auf der Kommandobrücke ausgeführt; die Empfindlichkeit des Elektrometers wurde öfters unter Zuhilfenahme einer Krügerschen Batterie kontrolliert. Die Isolation war eine sehr gute, es wurde immer — mit Ausnahme bei der Ausfahrt aus der Magelhaensstraße und im Hafen von Callao — ohne künstliche Trockenmittel gearbeitet. Das Wasser wurde in einer Kanne von der Oberfläche des Ozeans geschöpft und dann vorsichtig ein Liter in die Meßkanne gegossen. Beobachtet wurde der Abfall in einer halben Stunde; vor dem Versuche wurde immer zuerst die Entladung des Elektrometers bei leerem Gefäße festgestellt. Die Meßflasche wurde nach jedem Versuch mit heißem Trinkwasser tüchtig gespült und dann offen gelassen bis zur nächsten Beobachtung. Gleich beim Beginn des Versuchs wurde immer auch die Wassertemperatur bestimmt.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Die ersten 15 in der Tabelle angegebenen Be-

Datum	Ortszeit	Geographische Länge	Geographische Breite	Entfernung vom Festland	Wasser-temperatur	Mache-einheiten
17. I. 1912	8h a. m.	56° 26′ W	37° 58′ S	40 Seemeilen	20,0° C	0,20
	12h	56° 49′ W	38° 40′ S	46 „	18,6	0,10
	4h p. m.	57° 19′ W	39° 21′ S	67 „	19,0	0,30
	8h p. m.	57° 47′ W	40° 10′ S	101 „	18,5	0,10
18. I. 1912	8h a. m.	59° 24′ W	42° 13′ S	148 „	18,3	0,20
	12h m.	59° 53′ W	42° 52′ S	157 „	18,5	0,10
	4h p. m.	60° 25′ W	43° 30′ S	139 „	18,5	0,00
	8h p. m.	60° 55′ W	44° 8′ S	135 „	18,0	0,08
19. I. 1912	8h a. m.	62° 38′ W	46° 16′ S	139 „	16,0	0,30
	4h p. m.	63° 40′ W	47° 36′ S	83 „	15,8	0,10
	8h p. m.	64° 13′ W	48° 17′ S	62 „	14,1	0,10
20. I. 1912	8h a. m.	66° 2′ W	50° 10′ S	66 „	11,3	0,20
	12h m.	66° 30′ W	50° 45′ S	70 „	11,0	0,20
	4h p. m.	67° 6′ W	51° 18′ S	69 „	10,8	0,10
	8h p. m.	67° 41′ W	51° 49′ S	40 „	9,8	0,10
21. I. 1912	8h a. m.	70° 18′ W	52° 43′ S	3 „	8,2	0,10
22. I. 1912	12h m.	73° 16′ W	53° 15′ S		9,5	0,06
	4h p. m.		Magelhaensstr.		9,5	0,10
	8h p. m.				9,0	0,10
23. I. 1912	12h m.	76° 22′ W	51° 7′ S	40 Seemeilen	11,5	0,08
24. I. 1912	8h a. m.	76° 50′ W	47° 44′ S	60 „	13,5	0,10
	12h m.	76° 34′ W	47° 1′ S	40 „	13,5	0,00
	4h p. m.	76° 14′ W	46° 7′ S	41 „	13,8	0,05
	8h p. m.	76° 2′ W	45° 27′ S	49 „	13,5	0,10
25. I. 1912	8h a. m.	74° 56′	42° 57′ S	30 „	12,8	0,10
	12h m.	74° 33′ W	42° 14′ S	23 „	12,8	0,20
	4h p. m.	74° 30′	41° 30′ S	25 „	12,5	0,00
	8h p. m.	74° 18′	40° 46′ S	19 „	12,5	0,10
26. I. 1912	4h p. m.		Hafen von Corral		13,6	0,10
27. I. 1912	12h m.	73° 49′ W	37° 40′ S	6 Seemeilen	13,1	0,10
28. I. 1912	4h p. m.		Hafen von Coronel		13,5	0,10
30. I. 1912	12h m.		Hafen von Valparaiso		16,5	0,08
31. I. 1912	12h m.		„ „ „		16,0	0,10
5. II. 1912	2h p. m.		Ausfahrt von Valparaiso		16,8	0,10
6. II. 1912	8h a. m.		Coquimbo		17,5	0,08
	12h m.	71° 27′ W	29° 42′ S	5,5 Seem.	18,0	0,10
	8h p. m.	71° 27′ W	28° 0′ S	13 „	17,8	0,10
7. II. 1912	8h a. m.	70° 58′ W	25° 34′ S	14 „	20,3	0,08
	4h p. m.	70° 36′ W	23° 54′ S	6 „	20,3	0,10
	8h p. m.		Antofogasta		20,5	0,20
9. II. 1912	8h a. m.	70° 31′ W	22° 7′ S	17 Seemeilen	21,2	0,10
	12h m.	70° 25′ W	21° 17′ S	23 „	22,1	0,10
	4h p. m.	70° 18′	20° 28′ S	6 „	23,1	0,00
10. II. 1912	8h a. m.		Arica		23,5	0,10
	12h m.	70° 54′	18° 5′ S	4 Seemeilen	23,5	0,20
	4h p. m.		Hafen von Ilo		23,0	0,10
11. II. 1912	8h a. m.		Hafen von Mollendo		23,8	0,00
12. II. 1912	8h a. m.	74° 33′	16° 0′ S	13 Seemeilen	24,0	0,02
	12h m.	75° 15′	16° 3′ S	9 „	24,0	0,05
	8h p. m.	76° 29′	14° 10′ S	9 „	23,2	0,10

obachtungen sind auf dem Atlantik ausgeführt, die folgenden 4 Messungen in der Magelhaensstraße und die übrigen 31 auf dem Stillen Ozean. Man erhält als mittleren Emanationsgehalt des Wassers für den Atlantischen Ozean 0,14 Macheeinheiten, für die Magelhaensstraße 0,09, für den Pazifik 0,08. Als Mittel aus sämtlichen 50 Messungen erhält man 0,10.

Betrachten wir die in der Tabelle angegebenen Resultate, so können wir nur mit Sicherheit schließen, daß das untersuchte Ozeanwasser sehr kleine Mengen Emanation enthalte. Eine Abhängigkeit des Emanationsgehalts von der Lage kann nicht ersehen werden. Und so finden wir in der Nähe der Küste sowohl verhältnismäßig große Werte wie auch überhaupt keine Emanation; dasselbe betrifft auch die vom Kontinent weit entfernten Gebiete.

Irgendwelche nennenswerte Abhängigkeit der Aktivität des Wassers von der Temperatur scheint nicht vorhanden zu sein[1]).

Sehr bemerkenswert ist, daß man für den Emanationsgehalt des aus dem Atlantik stammenden Wassers im Mittel einen größeren Wert enthält als für das Wasser aus der Magelhaensstraße und dem Stillen Ozean. Jedoch möchte ich dem zuletzt erwähnten Resultate noch keine allzu große Bedeutung beilegen.

Um bestimmte Kenntnisse über die Verteilung der Radiumemanation in den Gewässern der Ozeane zu gewinnen, scheinen systematische, sich auf längere Zeitperioden erstreckende Messungen nötig zu sein. Vielleicht wird es in der Zukunft möglich sein, die Seeoffiziere zu solchen Messungen anzuregen. (Die meteorologischen Elemente werden ja schon von vielen Schiffen für die meteorologischen Zentralanstalten bestimmt, z. B. auch für die deutsche Seewarte in Hamburg.)

1) Vgl. die Beobachtungen von W. Knoche u. Eve.

La Plata (Argentinien), Sección Geofísica de la Universidad Nacional, Anfang September 1912.

(Eingegangen 15. Oktober 1912.)

Zur Organisation des Physikalischen Anfänger-Praktikums.

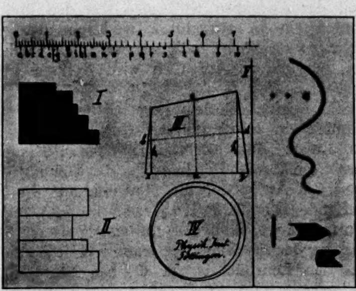
Von A. Bestelmeyer.

Die stets zunehmende Zahl der Teilnehmer an den physikalischen Übungen haben mich im vergangenen Frühjahr zu einer Neugestaltung derselben veranlaßt. Nachdem sich diese im Laufe des Sommersemesters bewährt hat, möchte ich hier mit einigen Worten ihre Grundzüge darlegen. Ob und inwieweit bereits anderswo ähnliche Einrichtungen getroffen sind, ist mir leider nicht bekannt; ich kann und will deshalb mit meinen Ausführungen keinerlei Ansprüche erheben, sondern lediglich einige Anregungen für diesen wichtigen Teil des physikalischen Unterrichts geben.

In den meisten Instituten ist man schon seit längerer Zeit dazu übergegangen, die Praktikanten paarweise an den einzelnen Aufgaben arbeiten zu lassen; auch ist es vielfach üblich, den einzelnen Apparaten schriftliche Anweisungen beizulegen. Durch das paarweise Arbeiten reduziert man die Zahl der von dem Praktikumsleiter gleichzeitig zu leitenden Aufgaben auf die Hälfte. Ich habe diese Reduktion noch erheblich weitergeführt, ohne indessen die Tätigkeit des einzelnen weiter einzuschränken, indem ich mich auf Aufgaben beschränkte, die mit verhältnismäßig billigen Apparaten ausgeführt werden können, und diese Apparate dann in mehrfacher Zahl beschaffte.

Das Anfängerpraktikum (Mechanik und Wärme) wird hier in mehreren Parallelkursen von je zweimal 2 Stunden wöchentlich abgehalten; ich hatte in meiner Abteilung gleichzeitig 24 Teilnehmer. Der Besitz eines Leitfadens und eines Rechenschiebers (ev. 27 cm — Kartonrechenschieber von Gebr. Wichmann, Berlin, à 1,20 M.) ist obligatorisch.

In der ersten Doppelstunde führen sämtliche Praktikanten dieselben Linear- und Flächenmessungen an einer Diapositivplatte (Fig. 1



aus (Zehntel- und Genauigkeitsschätzen, Parallaxe infolge der Deckglasdicke, usw.). Sodann tritt eine Teilung in drei Gruppen von je acht Praktikanten ein. Jede Teilnehmergruppe erhält eine für je vier Doppelstunden berechnete Aufgabengruppe (A, B, C) zugeteilt. Nach Ablauf dieser Zeit tritt zyklische Vertauschung der Aufgabengruppen ein und nach weiteren 14 Tagen

nochmals. Dann folgen in der analogen Weise drei weitere Aufgabengruppen (D, E, F).

Die Aufgabengruppen sind folgende:

A 1 Thermometer-Fixpunkt-Prüfung (8),
A 2 Spezifische Wärme, Mischungsmethode (8),
A 3 Schmelzwärme des Eises (8); Lösungswärme des Salmiaks (8),
A 4 Hydratationswärme des Chlorkalziums (8),
B 1 Spezifische Gewichtsbestimmungen mit der Nicolsonschen Senkwage (4),
B 2 und 3 Wage (8),
B 4 Mohrsche Wage (2); spezifisches Gewicht nach der Schwebemethode (8),
C 1 Pendel (8),
C 2 Prüfung des Boyleschen Gesetzes (4),
C 3 Volumenometer (4),
C 4 Gasdichte aus Ausströmungszeit (Bunsen) (4),
D 1 Gasdichte durch Wägung (4),
D 2 Dampfdichte nach Dumas (4),
D 3 Dampfdichte nach V. Meyer (4),
D 4 Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung (4),
E 1 Innere Reibung von Flüssigkeiten (8),
E 2 Kapillarkonstante (8),
E 3 $\frac{C_p}{C_v}$ nach Clement und Desormes (4),
E 4 Kundtsche Staubfiguren (4),
F 1 und 2 Elastizitätsmodul durch Dehnung (2) und Biegung (2),
F 3 Torsionsmodul (4),
F 4 Mechanisches Wärmeäquivalent (4).

Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Zahl der vorhandenen Apparate. Ein großer Teil der Aufgaben wird also von den Praktikanten einzeln ausgeführt, wodurch diese zu einer gewissen Selbständigkeit angehalten werden; bei den andern Aufgaben wird paarweise gearbeitet.

Zu Beginn des Semesters erhalten die Praktikanten ein autographiertes Heft, welches nicht als Ersatz eines Lehrbuchs oder Leitfadens dienen soll, sondern einerseits die Stellung der speziellen Aufgaben, die Hinweise auf die betreffenden Kapitel in Kohlrausch und Wiedemann-Ebert und die Anweisungen zur Benutzung der speziellen Apparate, soweit sie nicht aus den Lehrbüchern zu ersehen ist, enthält, andererseits den Studierenden durch meist in Frageform gehaltene Bemerkungen auf beachtenswerte Beobachtungen und Gesetze aufmerksam macht. Der Umstand, daß die Aufgabengruppen möglichst systematisch aufgebaut sind, und daß innerhalb der Gruppe die Aufgaben stets in derselben Reihenfolge aufeinanderfolgen, ermöglicht auch eine didaktisch zweckmäßigere, unnötige Wiederholungen vermeidende Abfassung der einzelnen Anweisungen, als dies sonst bei der meist mehr oder weniger willkürlichen und wechselnden Aufeinanderfolge der Aufgaben der Fall ist.

Durch die beschriebene Organisation ist dem Praktikumsleiter die ganze Arbeit der Aufgabenverteilung und der Aufgabenanweisung so gut wie vollständig abgenommen. Der Praktikant, der den Übungsraum betritt, kann meist sofort, ohne irgendeine Anweisung abzuwarten, mit seiner Aufgabe beginnen, und der Praktikumsleiter kann die gewonnene Zeit vollständig der individualisierenden Beaufsichtigung und Belehrung der Studierenden widmen. Der Hauptvorteil der Einteilung in große Gruppen aber ist, daß viele Erläuterungen an die acht parallel arbeitenden Praktikanten gleichzeitig gerichtet werden können.

Der Nachteil andererseits, der in der Starrheit des einmal angenommenen Schemas liegt, kann jederzeit durch Abgehen von diesem Schema in geeigneten Fällen beseitigt werden, soweit es die vorhandene Apparatur und die Zeit des Praktikumsleiters ermöglichen.

Die gegebene Einteilung soll natürlich keine Norm darstellen. Örtliche Verhältnisse und persönliche Ansichten werden immer erhebliche Verschiedenheiten bedingen. Auch die mitgeteilte Aufgabenliste ist sehr stark beeinflußt von der Rücksicht auf Vorhandenes und der Beschränktheit der Mittel. Nach Abzug von ca. 600 M., welche die Anschaffung von vier Wagen mit den zugehörigen Gewichtssätzen erforderte, blieben nur noch einige hundert Mark und die sehr beschränkt heranzuziehenden Dienste des Institutsmechanikers verfügbar. Es mußten also die Versuche so gewählt werden, daß sich für sie mit minimalen Kosten Apparate konstruieren ließen, die innerhalb angemessener Genauigkeitsgrenzen einwandfreie Messungen gestatten. Die dadurch bedingte Einfachheit und Billigkeit der Apparate bietet übrigens insofern auch wieder einen gewissen didaktischen Vorteil, als man das Aufbauen und Zusammensetzen dieser einfachen Apparate ruhig dem Praktikanten überlassen kann.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Geheimrat E. Riecke auch an dieser Stelle den besten Dank sagen für das Interesse, das er der besprochenen Angelegenheit entgegengebracht, und für die Bereitwilligkeit, mit der er die Mittel zu ihrer Durchführung zur Verfügung gestellt hat.

Göttingen, Physikalisches Institut der Universität, November 1912.

(Eingegangen 4. Dezember 1912.)

BESPRECHUNGEN.

Deutsches Museum, Lebensbeschreibungen und Urkunden, Georg von Reichenbach von Walter von Dyck. München 1912. Selbstverlag des Deutschen Museums.

Das Deutsche Museum in München hat in kurzer Zeit eine staunenswerte Fülle von historisch bedeutsamen Apparaten und Maschinen gesammelt und diesen Reichtum durch eine planvolle Aufstellung der Allgemeinheit zugänglich und verständlich gemacht. Das Museum bewahrt aber noch andere Schätze, durch welche jene Dokumente des menschlichen Geistes erst wahres Leben und tieferes Interesse gewinnen. Es sind die schriftlichen Urkunden, welche aus dem Nachlasse epochemachender Geister in den Besitz des Museums übergegangen sind. Das Deutsche Museum will auch die in diesen Dokumenten ruhenden Schätze heben. In dem vorliegenden, der Lebensarbeit von Reichenbach gewidmeten Band begrüßen wir den ersten in einer Reihe von weiteren jenem Zwecke dienenden Publikationen. Über die leitenden Ideen des ganzen Unternehmens spricht sich der Verfasser des ersten Bandes Walter von Dyck in der folgenden Weise aus:

„Auf der Herbsttagung des Jahres 1910 haben Vorstand und Vorstandsrat des Deutschen Museums die Herausgabe einer Sammlung von Lebensbeschreibungen und Urkunden zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik in die Wege geleitet. Es geschah in der Absicht, den reichen Inhalt der Sammlungen und Archive des Museums, die als eine lebendige Geschichte menschlicher Arbeit mit ihrem Ringen und Durchdringen zu uns sprechen in zusammenfassenden, auf historische Dokumente gestützten Darlegungen dem eingehenderen Studium noch weiter zu erschließen, und, anknüpfend an die im Ehrensaal errichteten Denkmäler, in einzelnen Biographien das Lebenswerk der Männer festzuhalten, die mit originaler Gestaltungskraft in den Entwicklungsgang der Technik eingegriffen, mit genialer Intuition den Gang der naturwissenschaftlichen Forschung bestimmt haben."

„Hier ordnen sich die Geschehnisse um die einzelne Persönlichkeit, die zumal in Zeiten des Werdens und Neuschaffens entscheidend hervortritt, die aber auch im Rahmen der zeitlichen und örtlichen Verhältnisse, aus denen sie hervorgegangen und innerhalb deren sie gewirkt hat, verstanden werden muß."

„Dort aber ergibt sich eine Anordnung nach der treibenden Kraft, die dem einzelnen Problem innewohnt, die im Wechsel der Zeiten und unter geänderten Voraussetzungen in immer neuen Formen sich auftun, die, immer aufs neue in Angriff genommen, immer neue und tauglichere Mittel zu ihrer Bewältigung fordern, immer neue, sei es geistige, sei es wirtschaftliche Werte schaffen."

In der Lebensbeschreibung von Reichenbach ist dieses Programm in mustergültiger Weise erfüllt. Wir lernen zuerst Reichenbachs Lehrjahre in den militärischen Werkstätten zu Mannheim und München kennen, und begleiten ihn auf einer zweimaligen Reise nach England, welche in erster Linie dem Studium der Wattschen Dampfmaschine galt. Aber in Deutschland war damals noch keine Grundlage für den Großmaschinenbau vorhanden, und so wendet sich Reichenbach zuerst dem Probleme der Kreiseinteilung zu, für das er eine originelle und neue Lösung findet. In unmittelbarem Zusammenhange mit dieser Erfindung steht die Gründung des Mechanischen Instituts in München, in welchem die Konstruktion der optischen, insbesondere der astronomischen Instrumente auf eine früher nicht gekannte Stufe der Vollkommenheit gebracht wurde. Der Deutsche darf mit Stolz auf diese Tätigkeit Reichenbachs blicken, welche die Münchner Werkstätte damals zur ersten der Welt auf dem Gebiete des astronomischen Instrumentenbaus gemacht hat.

In einem zweiten Teile des Dyckschen Buches wird die Solenleitung von Berchtesgaden nach Reichenhall und Rosenheim beschrieben, welche im wesentlichen Reichenbachs Werk war. Sie gab insbesondere Veranlassung zur Erfindung der Wassersäulenmaschine, bei deren Konstruktion Reichenbach ebenso seine Erfahrungen im Geschützbohren wie in der Feinmechanik zugute kamen. Die Maschinen wurden in der Tat so fein und so dauerhaft ausgeführt, daß sie zum Teil noch heute, nach bald 100 Jahren ihren Dienst versehen. Auch auf anderen Gebieten der Mechanik hat Reichenbach eine vielseitige Tätigkeit geübt, wenn sie auch nicht zu so greifbaren und bleibenden Resultaten geführt hat. Man wird immer den Reichtum seiner Phantasie bewundern und mit Vergnügen bemerken, wie viele der von ihm geäußerten Ideen in unseren Tagen praktische Verwendung gefunden haben. Was der Lektüre des Dyckschen Buches einen besonderen Reiz verleiht, ist der Umstand, daß die Tätigkeit Reichenbachs nicht isoliert betrachtet, sondern stets mit der ganzen Entwicklung der Mechanik in Zusammenhang gebracht wird. Bei all den von Reichenbach behandelten Problemen wird auf die frühere Geschichte, auf gleichzeitige Versuche anderer Künstler, auf die spätere Entwicklung hingewiesen. So ist in dem Buche ein großes historisches Material verarbeitet, und der Verfasser hat keine Mühe gescheut, dasselbe zu sammeln und in der besten Weise zu verwerten. Die Schreiben und Aktenstücke, welche in dem Buche abgedruckt sind, haben vielfach, ganz abgesehen von dem unmittelbaren Zweck, ein allgemeineres Interesse als charakteristische Beiträge zur Kulturgeschichte der damaligen Zeit. Möge der Lebensbeschreibung Reichenbachs bald eine solche Fraunhofers folgen, dessen Name ja schon in dem vorliegenden Bande in bedeutsamer Weise hervortritt.

E. Riecke.

H. v. Mangoldt, Einführung in die höhere Mathematik für Studierende und zum Selbststudium. geb. 8. Leipzig, S. Hirzel.

I. Band: Anfangsgründe der Infinitesimalrechnung und der analytischen Geometrie. XIV m. 477 S. mit 121 Figuren. 1911. M. 12.—, gebunden M. 13.—

II. Band: Differentialrechnung. XI u. 566 S. mit 101 Figuren. 1912. M. 14.40, gebunden M. 15.40

Ein großer Teil der mathematischen Forschung des XIX. Jahrhunderts ist der Kritik der Grundbegriffe der Analysis gewidmet worden: die Differential- und Integralrechnung wurde auf ebenso festem Gestein gegründet, wie die Geometrie der

Alten. Dagegen waren die Methoden, die anfänglich zu diesem Zweck ersonnen worden sind, so kunstvoll und verwickelt, daß sie nur zum eigensten Gebrauch des Mathematikers von Fach geeignet schienen. Insbesondere wäre es ein Wagnis gewesen, die jungen Physiker und Ingenieure bei ihrer mathematischen Ausbildung durch diese kaum erschlossenen Gegenden zu führen.

Die letzten fünfzehn Jahre haben hierin gründlichen Wandel geschaffen; überall sind neue bequeme Promenadenwege angelegt worden, so daß heute selbst der, dessen Zeit beschränkt ist, besser tut, diese zu benutzen, als sich in den früher allgemein beliebten Richtungen zu bewegen, die nie zum wahren Ziele geführt haben.

Herr v. Mangoldt hat ein Buch geschrieben, das dem modernen Standpunkt der Wissenschaft vollständig Rechnung trägt und dabei sehr leicht zu lesen ist. Es kann daher nicht nur dem angehenden Mathematiker, sondern vor allem den Studierenden der Physik und der Technik aufs wärmste empfohlen werden.

Der erste Band des Werkes besteht vorwiegend aus Abschnitten über Kombinatorik, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Determinanten und analytische Geometrie der Ebene und des Raumes; diese Gegenstände, die der eigentlichen Analysis fremd sind, spielen eine immer bedeutendere Rolle in den physikalischen und technischen Anwendungen der Mathematik, so daß ihre Aufnahme in dieses Buch sehr zu begrüßen ist. Außerdem enthält der Band die Grundlagen der Analysis in den Kapiteln über Irrationalzahlen, Funktionsbegriff, Grenzwerte und Stetigkeit.

Der zweite Band enthält die Differentialrechnung für Funktionen einer und mehrerer Veränderlichen, die Theorie der Reihen und die üblichen geometrischen Anwendungen (Flächen zweiten Grades, Krümmung ebener Kurven, Enveloppentheorie); der letzte Abschnitt des Bandes ist den komplexen Zahlen gewidmet und enthält einiges über konforme Abbildungen.

Man braucht nicht das Erscheinen des dritten Bandes, der die Integralrechnung behandeln soll, zu erwarten, um schon jetzt sagen zu können, daß das Lehrbuch des Herrn v. Mangoldt eins der allerbesten ist, die je in deutscher Sprache geschrieben worden sind. C. Carathéodory.

F. Klein und A. Sommerfeld, Über die Theorie des Kreisels. Heft 4. Die technischen Anwendungen der Kreiseltheorie. Für den Druck bearbeitet und ergänzt von F. Noether. gr. 8. 205 S. u. 30 Abbildungen. Leipzig, B. G. Teubner. 1910. M. 8.—, gebunden M. 9.—

Das vierte Heft des groß angelegten Werkes hat lange auf sich warten lassen, sind doch die ersten drei Hefte schon vor mehr als 10 Jahren erschienen. Aber dieser Aufschub gereicht dem ganzen Werke nur zum Vorteil, da gerade während dieser Zeit die Kreiseltheorie ihre bedeutsamsten Erfolge auf praktischem Gebiete zu verzeichnen hat. Freilich sind bei der praktischen Anwendung die Schwierigkeiten mechanischer und mathematischer Natur nicht gering, und die nur oberflächliche Bekanntschaft mit den stabilisierenden Kreiselwirkungen hat manchen „wilden“ Erfinder zu gewagten und unmöglichen Konstruktionen veranlaßt, besonders auf dem Gebiet der Einschienenbahn und der automatischen Stabilisierung von Flugzeugen. Eine klare Erkenntnis der Gesetze des Kreisels ist daher für jeden, der sich mit Kreiselkonstruktionen beschäftigt, zur unabweisbaren Notwendigkeit geworden.

Die ersten drei Hefte könnten wohl solche Erkenntnis vermitteln, sie sind aber für den Durchschnittstechniker viel zu ausführlich und immerhin schwierig geschrieben. Darum ist es dankenswert, daß in dem vierten Heft, welches speziell die Anwendungen der Kreiseltheorie behandelt, das Wesentliche noch einmal herausgehoben und vorangestellt ist, was zum richtigen Verständnis des Gegenstandes notwendig ist.

Das erste Kapitel „Die wichtigste Formel der Kreiseltheorie“ enthält eine zusammenfassende Wiederholung der entsprechenden Gesetze in den früheren Heften. Eine eingehende Besprechung ist aber vermieden; lediglich das spezifische Deviationsmoment eines Kreisels wird in einer für technische Anwendungen geläufigen Form dargestellt. Es folgen sofort Anwendungen auf Kreiselwirkungen im Eisenbahnbetrieb (Wagen in Kurven) und die Geradlaufapparate von Torpedos.

Dem Schlickschen Schiffskreisel als der zurzeit wichtigsten Anwendung sind mehrere Paragraphen gewidmet, mit eingehender Diskussion der Kreiselwirkung unter den verschiedensten Verhältnissen. Auch die Resultate und Erfahrungen mit schon gebauten Kreiselschiffen werden ausführlich besprochen. Von besonderem Interesse ist auch der nächste, dem Kreiselkompaß gewidmete Paragraph. Es folgen zum Teil schwierige Untersuchungen über das Fahrrad, über die vielbesprochenen Systeme der Einschienenbahn und dann über verschiedene unbeabsichtigte Kreiselwirkungen (Turbinenwellen und gyroskopische Wirkungen bei Turbinendampfern, Raddampfern usw.). Den Schluß bildet eine kurze Betrachtung der Stabilisierungsmöglichkeiten bei Flugzeugen (wobei allerdings zur Zeit der Bearbeitung dem Verfasser noch wenig Material zur Verfügung stand) sowie eine recht bedeutsame Studie über die Kreiselwirkung in der Ballistik, die auch vom hydrodynamischen Standpunkte aus manches Interessante bietet. — Als Abschluß des großen Klein-Sommerfeldschen Werkes reiht sich dieses vierte Heft den vorhergehenden aufs beste an, es hat aber dabei den Vorzug, auch als selbständiges Werk gelten zu können, und wird auch als solches vielen gute Dienste leisten. A. Pröll.

H. B. Heywood et M. Fréchet, L'équation de Fredholm et ses applications à la Physique mathématique. Avec une préface et une note de M. Jacques Hadamard. VI u. 165 S. gr. 8. Paris, Librairie scientifique A. Hermann et fils. 1912. 5 frcs.

In letzter Zeit hat die Theorie der Integralgleichungen eine solche Abrundung erfahren, daß man an eine zusammenhängende Darstellung gehen konnte. Unter den neuerdings erschienenen Büchern, die sich dieses Ziel setzen, muß ein Werk, zu dessen Einführung Jacques Hadamard die Feder ergreift, besondere Erwartungen erwecken. Und in der Tat bietet es einen äußerst bequemen und vorteilhaften Zugang zu dem neuen Gebiete. Den Bedürfnissen der mathematischen Physiker kommt das Buch besonders dadurch entgegen, daß physikalische Probleme sowohl den Ausgangspunkt für die Fragestellung liefern, als auch durch die Lösung dieser Probleme die Fruchtbarkeit der neuen

Methoden zum Schluß erwiesen wird. Selbstverständlich ist dabei die volle mathematische Strenge gewahrt, ohne daß mehr als gewöhnliche Vorkenntnisse vorausgesetzt oder fernerliegende Sätze benutzt werden.

In einer Einführung werden zunächst einige einfache mathematische Definitionen und Sätze aufgezählt, von denen später dauernd Gebrauch gemacht werden soll. Hierzu gehört vor allem der Begriff der Orthogonalität von Funktionen und der Schmidtsche Prozeß, um ein gegebenes Funktionensystem in ein orthogonales zu verwandeln; ferner finden sich hier die fundamentalen Ungleichungen von Schwarz und Bessel.

Im ersten Kapitel werden, wie schon gesagt, eine Reihe von Problemen der mathematischen Physik aufgezählt, die auf Integralgleichungen führen. Für diese Zusammenstellung scheint weniger die mathematische Einfachheit, als die wirkliche historische Entwicklung maßgebend gewesen zu sein; denn an der Spitze stehen die Fragen der Potentialtheorie, auf die Fredholm in seiner ersten Arbeit seine neue Methode anwandte. Darauf folgen dann Probleme aus der Hydrodynamik, Elastizitätslehre, Wärmetheorie, die man gewöhnlich auf partielle Differentialgleichungen von ähnlicher Form wie die Potentialgleichung zurückführt und die hier in die Form einer Integralgleichung gebracht werden. Dagegen fehlen jene einfachen eindimensionalen Probleme, wie z. B. Wärmeleitung in einem dünnen Stabe usw., die das Wesen der neuen Methode recht anschaulich vor Augen führen und besonders dadurch ausgezeichnet sind, daß dabei als Lösungen bekannte Systeme von Orthogonalfunktionen, wie trigonometrische Funktionen, Legendresche Polynome u. dgl. auftreten. Daher wird man das deutsche Lehrbuch von Kneser, das das umgekehrte Verfahren bis zum äußersten treibt und die allgemeine Theorie fast ausschließlich an der Hand jener einfachsten Beispiele entwickelt, nicht missen mögen, sondern beide Werke als willkommene Ergänzungen voneinander begrüßen.

Im zweiten Kapitel wird zuerst die allgemeine Fredholmsche Theorie elegant und knapp dargestellt, darauf der Fall des symmetrischen Kernes wesentlich nach den Methoden von Schmidt behandelt. Das dritte Kapitel bringt dann die Lösung der im ersten gestellten Probleme. Am Schlusse finden sich zwei Noten, von denen besonders die erste, die von der Iteration unstetiger Kerne bei Doppelintegralen handelt, für die Anwendungen von Wichtigkeit ist.

Die wichtigsten Formeln des Buches sind durch Balken am Rande der Seiten augenfällig gemacht, was viel zur bequemen Übersicht beiträgt. Überhaupt zeichnet sich das Werk durch französische Eleganz im Stil und im Druck vorteilhaft vor manchem deutschen Buche aus.

M. Born.

F. Stanley, Lines in the Arc Spectra of Elements, arranged in the order of their Wavelengths from Wavelength 7950 to Wavelength 2200. gr. 8°. London 1911. Adam Hilger, Ltd. In Leinwand gebunden M. 13.—, in Halbmarokko gebunden M. 16.—

Es liegt hier ein Buch vor, das einem wirklichen Bedürfnis entgegenkommt. Ohne ein vollständiger Ersatz für andere nach Elementen geordnete Wellenlängentabellen zu sein, hat es vielmehr den Zweck, die Wellenlängen sämtlicher in Lichtbogenspektren vorkommenden Linien der Reihe nach zu geben, mit einer Kolumne, welche die ungefähre Helligkeit der Linie angibt, geschätzt nach einer Skala von 1—10; mit einer weiteren Kolumne, die das zugehörige Element angibt, während eine vierte Spalte die nächste wichtige oder helle Linie des betreffenden Elements angibt; hierdurch wird die Feststellung, ob in einer Substanz ein Element oder eine bestimmte Verunreinigung enthalten ist, sehr erleichtert, zumal bei den meisten Elementen gewisse Verunreinigungen immer wiederkehren. Auch das Aufsuchen der hellsten Linien eines Elements ist an Hand dieser Tabellen sehr bequem. Eine dem Ganzen vorausgeschickte Tabelle enthält die Elemente mit ihren Zeichen und Atomgewichten, sowie die Grenzen, zwischen denen Linien dieses Elements (innerhalb der oben im Titel angegebenen Grenzen) aufgeführt sind, z. B. Natrium 6161,1 bis 2680,4, Indium 4511,4—2200,0 usw. Man sieht hieraus gleichzeitig, daß die Wellenlängen auf $^1/_{10}$ Angströmeinheit genau angegeben sind.

Die Tabellen sind dadurch sehr übersichtlich gestaltet, daß die Zehner der Angströmeinheiten durch Absatz und Fettdruck der ersten Zahl in jedem Zehner abgeteilt sind. Das Aufsuchen des zu einer Wellenlänge zugehörigen Elements geht infolgedessen sehr schnell. Das Buch hat eine sehr handliche Form. Es sind ihm noch zwei lose Blätter (Addendum) beigelegt, welche eine Tabelle der „letzten Linien" der Elemente enthält, d. h. derjenigen Linien eines Elements, die im Spektrum gerade noch sichtbar sind, wenn der Stoff zu extrem kleinen Mengen reduziert ist. Diese Linien sind von M. A. de Gramont bestimmt und von ihm „Raies Ultimes" benannt worden.

Georg Gehlhoff.

Jelineks Psychrometertafeln. Anhang: Hygrometer-Tafeln von J. M. Pernter. Herausgegeben von W. Trabert. Sechste, erweiterte Auflage. 4. XII u. 129 S. Leipzig, Wilhelm Engelmann. 1911. M. 7.—

Jelineks Psychrometertafeln sind so allgemein eingebürgert, daß hier nur auf eine Reihe schon lange als notwendig empfundener Erweiterungen hingewiesen zu werden braucht, welche die neue, 6., Auflage bringt.

Das Wasser kann bekanntlich unterhalb des Nullpunktes sowohl in flüssiger, unterkühlter, als in fester Eisform bestehen. Da der Sättigungsdampfdruck für beide Phasen verschieden ist, so hat unterhalb des Nullpunktes auch der Begriff der „relativen Feuchtigkeit" eine zweifache Bedeutung. Bisher waren nun die Tafeln für die Sättigungsdrucke und die eigentlichen Psychrometer- und Hygrometertafeln für negative Temperaturen unter der Voraussetzung angegeben, daß sich das Wasser in unterkühlt flüssiger Phase befindet. Das ist praktisch selten der Fall. Z. B. befindet sich bei niedriger Temperatur das die Kugel des feuchten Thermometers umgebende Wasser wohl stets in Eisform. Infolgedessen geben die früheren Tafeln, mechanisch für negative Temperaturen angewandt, meist falsche Werte für den Dampfdruck. Dem ist jetzt dadurch abgeholfen, daß die Tafeln für die Berechnung des Dampfdruckes aus der Psychrometerdifferenz auf den Fall erweitert sind, daß das feuchte Thermometer vereist ist. Die bereits den früheren Auflagen von Pernter den Jelinekschen Tabellen angehängten Hygrometertafeln sind ebenfalls für negative Temperaturen so umgerechnet, wie es dem Nebeneinander von fester und gasförmiger Phase entspricht. Leider hat der Herausgeber hier den Fall, daß unterkühltes Wasser neben der Gasphase vorhanden ist, nunmehr ganz beiseite gelassen, obgleich solche Fälle doch in der Meteorologie nicht selten vorkommen.

A. v. Brunn.

Berichtigung.

Wegen einiger Druckfehler im Schlußabsatz der Notiz über das Internationale Solvay-Institut für Physik in voriger Nummer sei dieser Absatz hier wiederholt. Er muß heißen:

Die Gesuche um Beihilfen sind vor dem 1. Februar 1913 an Herrn Professor H. A. Lorentz in Haarlem, Zijlweg 76, in Holland zu adressieren. Sie müssen genaue Angaben über die zu lösenden Probleme, die zur Lösung zu verwendenden Mittel und die gewünschte Summe enthalten; auch ist es wichtig, alle sonstigen Angaben, welche für die Erwägungen des wissenschaftlichen Komitees von Bedeutung sind, beizufügen.

Tagesereignisse.

Die Kommission der Wolfskehlstiftung der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften in Göttingen veranstaltet in der Woche vom 21. bis 26. April dieses Jahres in Göttingen einen **Zyklus von Vorträgen aus dem Gebiete der kinetischen Theorie der Materie.** Es ist gelungen, die folgenden Gelehrten für die angegebenen Themata zu gewinnen:

1. M. Planck, Gegenwärtige Bedeutung der Quantenhypothese für die Gastheorie.
2. P. Debye, Die Zustandsgleichung auf Grund der Quantenhypothese.
3. W. Nernst, Kinetische Theorie der festen Körper.
4. M. v. Smoluchowski, Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie.
5. A. Sommerfeld, Probleme der freien Weglänge.
6. H. A. Lorentz, Anwendung der kinetischen Methoden auf Elektronenbewegung.

Die Kommission ladet alle mathematischen und physikalischen Fachgenossen zum Besuch dieser Vorträge ein; sie wird, um die im Anschluß an die Vorträge stattfindenden Diskussionen möglichst fruchtbar zu gestalten und die Teilnahme daran zu erleichtern, eine kurzgefaßte Inhaltsangabe der in den Vorträgen zur Darlegung gelangenden Gedanken — etwa Anfang Februar — soweit angängig an alle Fachgenossen versenden.

Auch außerhalb des Rahmens der Debatte werden kürzere Ausführungen, die obige Themata betreffen, aus dem Kreise der Teilnehmer willkommen sein.

I. A.: Hilbert.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Aachen Dr.-Ing. Gustav Lambris für technische Chemie.

Ernannt: Der ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Karlsruhe Geh. Hofrat Dr. Paul Stäckel in gleicher Eigenschaft an der Universität Heidelberg, der Privatdozent Dr. L. Geiger aus Göttingen übernimmt am 1. Juli dieses Jahres in Apia die Leitung des Samoa-Observatoriums der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen für ein Jahr als Nachfolger von Professor Angenheister; Heimatadresse Göttingen, Nicolausbergerweg 114.

Berufen: Der ord. Professor der Mathematik an der Universität Greifswald Dr. Friedrich Engel in gleicher Eigenschaft an die Universität Kiel.

In den Ruhestand: Der ord. Professor der Mathematik an der Universität Gießen Geh. Hofrat Dr. Eugen Netto (mit Ablauf des Wintersemesters).

Verliehen: Dem ord. Professor der Mathematik an der Universität Bonn Dr. Eduard Study der Titel Geh. Regierungsrat.

Gestorben: Der technische Sekretär der Nobel Dynamite Trust Company in London und Schriftsteller auf dem Gebiete der Sprengstoffindustrie Henry de Mosenthal (am 17. Dezember), der ord. Professor der Mathematik an der Universität Basel Dr. Hermann Kinkelin, der Astronom Dr. Lewis Swift in Bringhampton bei New York.

Angebote.

Jüngerer Physiker

oder **Laboratoriumsingenieur** (Elektrotechniker) mit guten Kenntnissen auf dem Gebiet der elektrischen und akustischen Schwingungstheorie sofort **gesucht.** Offerten mit Zeugnisabschriften und Lebenslauf an

Signal-Gesellschaft m. b. H., Kiel,
Holtenauerstraße 62.

Berliner Lehranstalt sucht **sofort**

Lehrer

(nebenamtlich, Honorar von 5 M. pro Stunde an steigend) für **Physik und Chemie.** Meldungen an die Exped. d. Zeitschr. unter **S. H. 384.**

Für unser Laboratorium suchen wir einen jüngeren

Physiker,

welcher über ein ausgesprochen experimentelles Geschick verfügt und besonders Kenntnisse auf dem Gebiete der Elektrizität hat. Angebote mit Referenzen, Gehaltsansprüchen und Lebenslauf sind zu richten an

Dr. Erich F. Huth G. m. b. H., Berlin S.O. 26.

Als **wissenschaftlicher Hilfsarbeiter** wird ein

promovierter Physiker

oder ein

Diplomingenieur der Elektrotechnik

mit guter physikalischer Vorbildung **gesucht.** Es können nur Bewerber berücksichtigt werden, die befähigt sind, selbständige wissenschaftliche Untersuchungen schnell und erfolgreich durchzuführen. Die Annahme erfolgt auf Privatdienstvertrag gemäß § 611 B.G.B. u. ff., und zwar zunächst auf dreimonatige Probebeschäftigung. Die monatliche Anfangsvergütung beträgt etwa 300 Mk. Den Bewerbungsschreiben, die spätestens am 15. Februar 1913 eingereicht sein müssen, sind beizufügen: Zeugnisabschriften, Lebenslauf, Angaben über Bildungsgang und Militärverhältnisse sowie Angaben über den Zeitpunkt, an dem der Eintritt erfolgen kann.

Kaiserliches Torpedoversuchskommando Kiel.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Friedrich Krüger in Danzig-Langfuhr. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Cff Have others vols